

Ю.С.Кузнецов Б.И.Леонович ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Ю.С.Кузнецов Б.И.Леонович

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Министерство общего и профессионального образования
Российской Федерации

Южно-Уральский государственный университет

Ю.С. Кузнецов, Б.И. Леонович

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Рекомендовано Учебно-методическим
объединением по образованию
в области металлургии
в качестве учебного пособия для студентов
металлургических специальностей
высших учебных заведений

Челябинск
Издательство ЮУрГУ
1998

УДК 541.1(07)

Кузнецов Ю.С., Леонович Б.И. Физическая химия:
Учебное пособие. – Челябинск: ЮУрГУ, 1998. – 344 с.

Книга является учебным пособием по физической химии, ее содержание соответствует новым учебным программам многоуровневой системы подготовки инженеров металлургических специальностей. В пособии излагаются такие основные разделы физической химии, как химическая термодинамика, теория растворов, фазовые равновесия, поверхностные явления, кинетика гомогенных, гетерогенных и цепных реакций, электрохимия. Изложение теоретических закономерностей сопровождается решением несложных задач, базирующихся на экспериментальных и справочных данных.

Учебное пособие может быть полезным студентам младших курсов всех специальностей, изучающим физическую химию.

Ил.106, табл.12, список лит.- 18 назв.

Одобрено учебно-методической комиссией металлургического факультета

Рецензенты: проф. Б.С.Бокштейн, проф. И.А.Томилин (МГТУ);
проф. Д.М.Лаптев, проф. Н.М.Кулагин (СибГГМА)

ОГЛАВЛЕНИЕ

	Предисловие.....	9
	Условные обозначения.....	12
	Введение.....	15
I	1. Термодинамическое состояние.	
Химическая	Первый закон термодинамики	
термодинамика	1.1. Термодинамическая система и её характеристики..	18
	1.2. Газовое состояние.....	20
	1.3. Смеси идеальных газов.....	22
	1.4. Термодинамические процессы.....	23
	1.5. Первый закон термодинамики и его следствия.....	28
	1.6. Квазистатические (обратимые) процессы с идеальным газом. Цикл Карно	30
	1.7. Применение первого закона термодинамики к химическим процессам. Закон Гесса	34
	1.8. Зависимость теплоты процесса от температуры (уравнение Кирхгофа)	39
	2. Второй закон термодинамики и его приложения	
	2.1. Самопроизвольные и несамопроизвольные процессы	43
	2.2. Энтропия - тепловая координата системы	44
	2.3. Вычисление изменения энтропии	48
	2.4. Постулат Планка. Абсолютные значения энтропии	52
	2.5. Характеристические функции. Термодинамические потенциалы	53
	2.6. Зависимость энергий Гиббса и Гельмгольца от температуры	57
	2.7. Фазовые равновесия однокомпонентных систем....	59
	3. Химическое равновесие	
	3.1. Термодинамические функции идеального газа. Химический потенциал компонента газовой смеси.	64
	3.2. Изменение термодинамического потенциала в газовых реакциях. Условие равновесия	68
	3.3. Закон действующих масс. Константа равновесия газовой реакции	70
	3.4. Применение закона действующих масс	71
	3.5. Уравнение изотермы реакции	74
	3.6. Химическое равновесие в гетерогенных системах... ..	77
	3.7. Влияние температуры на химическое равновесие... Уравнение изобары реакции	79
	3.8. Расчет констант равновесия по термохимическим данным. Метод Тёмкина-Шварцмана	81

	3.9. Расчет констант равновесия по значениям приведенной энергии Гиббса	83
II Термодинамика растворов	4. Термодинамические характеристики растворов 4.1. Концентрация растворов 4.2. Парциальные молярные величины 4.3. Относительные термодинамические функции 5. Совершенные растворы 5.1. Термодинамические функции совершенного раствора 5.2. Свойства совершенного раствора 6. Разбавленные растворы 6.1. Отклонения от закона Рауля. Закон Генри 6.2. Термодинамические функции разбавленного раствора 6.3. Свойства идеального разбавленного раствора 7. Неидеальные растворы 7.1. Активность. Стандартное состояние 7.2. Экспериментальные методы определения активности 7.3. Регулярные растворы	88 90 96 99 100 105 107 111 119 124 134
III Фазовые равновесия	8. Основной закон фазового равновесия (правило фаз) .. 9. Кристаллическое состояние вещества 9.1. Типы кристаллических структур 9.2. Структура металлов 9.3. Кристаллизация металлов 9.4. Фазы в металлических сплавах 9.5. Ионная модель структуры кристаллов 10. Равновесия в однокомпонентных системах 11. Равновесия в двухкомпонентных системах 11.1. Диаграммы состояния двухкомпонентных систем 11.2. Система с неограниченной растворимостью компонентов в жидком и твердом состояниях 11.3. Правило рычага 11.4. Система с неограниченной растворимостью компонентов в жидком и ограниченной растворимостью в твердом состояниях 11.5. Система с химическими соединениями 11.6. Система с ограниченной растворимостью компонентов в жидком состоянии 11.7. Система с полиморфными превращениями	140 145 146 150 152 155 157 160 161 164 166 171 174 176
IV Поверхностные явления	12. Влияние поверхности на термодинамические свойства фазы 12.1. Общие положения и определения 12.2. Потенциал Ω	180 182

12.3. Термодинамические свойства поверхностного слоя чистого вещества	183
12.4. Смачивание. Краевой угол. Когезия и адгезия	185
12.5. Поверхностное давление	187
12.5. Давление насыщенного пара каплей жидкости	190
12.6. Термодинамика процесса образования новой фазы	192
13. Адсорбция на поверхности жидкости	194
14. Адсорбция на твердой поверхности	
14.1. Общие понятия и определения	196
14.2. Адсорбция газов и растворенных веществ из жидких растворов	198

V

Кинетика гомогенных химических реакций

15. Кинетика односторонних простых реакций	
15.1. Понятие о скорости химической реакции. Кинетическая классификация химических реакций	208
15.2. Необратимые одностадийные реакции	212
15.3. Сравнение кинетики реакций разного порядка	217
15.4. Экспериментальное определение порядка реакции	218
16. Кинетика сложных реакций	
16.1. Обратимые реакции	222
16.2. Параллельные реакции	223
16.3. Последовательные реакции	225
16.4. Метод квазистационарных концентраций	229
17. Зависимость скорости реакции от температуры	233
18. Теоретические представления химической кинетики	
18.1. Теория активных столкновений	
18.2. Теория переходного состояния (активированного комплекса)	237 243
19. Цепные реакции	
19.1. Общие понятия и представления	246
19.2. Реакции с неразветвляющимися цепями	246
19.3. Реакции с разветвляющимися цепями	250

VI

Кинетика гетерогенных процессов

20. Особенности кинетики гетерогенных процессов	256
21. Молекулярная диффузия	258
21.1. Количественные закономерности диффузии	258
21.2. Основные понятия о механизме диффузии	261
22. Внешняя массопередача	262
22.1. Растворение твердого вещества в жидкости	265
22.2. Кинетика процесса рафинирования металла шлаком	267
23. Внутренняя массопередача	272
23.1. Стационарная диффузия в твердом теле	272
23.2. Нестационарная диффузия в полубесконечной среде	273
23.3. Диффузия, сопровождаемая химической реакцией	275

VII	24. Теория электролитов	280
Электрохимия	24.1. Теория электролитической диссоциации	
	Аррениуса	280
	24.2. Химическое равновесие	
	в растворах электролитов	281
	24.3. Термодинамическое описание равновесия	
	в растворах электролитов	284
	24.4. Электростатическая теория	
	сильных электролитов	288
	25. Неравновесные явления в растворах электролитов ..	293
	25.1. Химическое действие электрического тока.	
	Законы Фарадея	294
	25.2. Перенос вещества в электрохимических системах	297
	25.3. Электропроводность растворов электролитов	301
	25.4. Зависимость электропроводности растворов	
	электролитов от концентрации и температуры	306
	26. Термодинамика электрохимических процессов	
	26.1. Электрохимический потенциал	
	и условие электрохимического равновесия	310
	26.2. Равновесие в электрохимической цепи.	
	Уравнение Нернста	311
	26.3. Электродный потенциал.	
	Классификация электродов	315
	26.4. Классификация электрохимических цепей	320
	26.5. Измерение э.д.с. как метод	
	физико-химического исследования	325
	27. Кинетика электродных процессов	329
	27.1. Двойной электрический слой на электродах	330
	27.2. Строение двойного электрического слоя	333
	27.3. Неравновесные электрохимические процессы.	
	Поляризация	335
	27.4. Концентрационная поляризация	337
	27.5. Электрохимическая поляризация	339

Литература

1. Курс физической химии/ Я.И. Герасимов, В.П. Древинг, Еремин Е.Н. и др. – 2-е изд., исправленное. – М.: Химия, 1970. – Т.1.– 592 с.
2. Курс физической химии/ Я.И. Герасимов, В.П. Древинг, Е.Н. Еремин и др. – 2-е изд., исправленное. – М.: Химия, 1970. – Т.2.– 592 с.
3. Ф. Даниэльс, Р.А. Олберти. Физическая химия. – М.: Мир, 1978. – 646 с.
4. Б.Б. Дамаскин, О.А. Петрий. Основы теоретической электрохимии. – М.: Высшая школа, 1978. – 240 с.
5. В.М. Глазов. Основы физической химии.– М.: Высшая школа, 1981.– 456 с.
6. А.А. Жуховицкий, Л.А. Шварцман. Физическая химия. – 4-е изд., перераб. и доп. – М.: Металлургия, 1987. – 686 с.
7. Физическая химия. Теоретическое и практическое руководство/ Б.П. Никольский, Н.А. Смирнова, М.Ю. Панов и др. 2-е изд., перераб. и доп. – Л.: Химия, 1987. – 880 с.
8. А.Г. Стромберг, Д.П. Семченко. Физическая химия. 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Высшая школа, 1988. – 495 с.
9. Я.И. Герасимов, В.А. Гейдрих. Термодинамика растворов. М.: Изд-во МГУ, 1980. – 184 с.
10. Д.М. Лаптев. Задачи и упражнения по термодинамике растворов. – М.: Металлургия, 1965. – 220 с.
11. А.М. Захаров. Диаграммы состояния двойных и тройных систем. 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Металлургия, 1990. – 240 с.
12. К.С. Пономарева. Сборник задач по физической химии. – М.: Металлургиздат, 1962. – 232 с.
13. Д.М. Лаптев. Задачи и упражнения по термодинамике растворов. – М.: Металлургия, 1965. – 220 с.
14. Е.В. Киселева, Г.С. Каретников, И.В. Кудряшов. Сборник примеров и задач по физической химии. 5-е изд., перераб. и доп. – М.: Высшая школа, 1983. – 456 с.
15. И.В. Кудряшов, Г.С. Каретников. Сборник примеров и задач по физической химии. – 6-е изд., перераб. и доп. – М.: Высшая школа, 1991. – 526 с.
16. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: Справ. изд. – В 4-х т./Л.В. Гурвич, П.В. Вейц, В.А. Медведев и др.; Под ред. В.П. Глушко и др. – 3-е изд., перераб. и расшир. – М.: Наука, 1978 – 1982.
17. Краткий справочник физико-химических величин. Изд. 8-е, перераб./ Сост. Н.М. Барон, А.М. Пономарева, А.А. Равдель, З.Н. Тимофеева. – Л.: Химия, 1983. – 232 с.
18. А.Г. Чертов. Физические величины (Терминология, определения, обозначения, размерности, единицы). – М.: Высшая школа, 1990. – 334 с.

ПРЕДИСЛОВИЕ

Цели физической химии как научной дисциплины, преподаваемой в высшей школе:

- сформировать материаловедческое мышление у будущих специалистов, обучающихся на технологических специальностях;
- объяснить физико–химические принципы и аспекты существующих технологий создания материалов с нужными служебными свойствами;
- дать знания, которые позволили бы разрабатывать и организовывать технологии материалов новых поколений с прогнозируемыми функциональными назначениями.

Знание физико–химических закономерностей позволит специалистам предвидеть поведение материалов в агрессивных средах в процессе эксплуатации конструкций, машин и механизмов; грамотно оценивать экологическую вредность технологий. Задача познакомить студентов не только с фактическим материалом, но и с основными научными идеями и закономерностями, лежащими в основе технологий, особенно важна для металлургических специальностей. Это связано с кардинальными изменениями металлургических технологий в последние десятилетия.

Существующие основные учебники по физической химии явно ориентированы на программы университетов и химико–технологических высших учебных заведений. Задача создания учебника или учебного пособия по физической химии для студентов технологических специальностей осложняется необходимостью сжатого изложения такого энциклопедического курса с соблюдением строгости и четкости в формулировке многочисленных понятий, определений, закономерностей, их практической значимости, способов и примеров их использования при решении конкретных задач. Последнее связано с необходимостью использования обширного справочного материала.

Настоящая книга является учебным пособием по физической химии, её содержание соответствует недавно разработанным учебным программам многоуровневой системы обучения студентов металлургических специальностей. В предлагаемом пособии представлены все необходимые для подготовки металлургов–технологов разделы физической химии. Книга состоит из семи разделов, включающих 27 глав.

В первом разделе «Химическая термодинамика» рассмотрены основные законы термодинамики, термодинамические характеристики различ-

ных систем и количественная оценка энергетического взаимодействия системы с окружающей средой при переходе из одного состояния в другое. Наиболее подробно рассмотрены равновесные характеристики систем с химическими реакциями, оценка возможности и направления самопроизвольного протекания химической реакции. Во втором разделе «Термодинамика растворов» рассматриваются особенности термодинамического описания газовых смесей, жидких и твердых растворов. Подробно анализируются свойства компонентов простейших совершенных и идеальных растворов, являющихся нулевым приближением при построении феноменологической и статистических теорий реальных концентрированных растворов. Третий раздел «Фазовые равновесия» посвящен анализу полиморфных и агрегатных превращений при охлаждении и нагревании чистых веществ и бинарных конденсированных систем. В четвертом разделе «Поверхностные явления» рассматриваются закономерности процессов, имеющих место на поверхности раздела газовых и конденсированных фаз, жидких и твердых фаз. Следующие два раздела «Кинетика гомогенных химических реакций» и «Кинетика гетерогенных процессов» посвящены изложению закономерностей изменения неравновесных состояний систем во времени. Знание величин скоростей протекания химических реакций и диффузии, влияние на них внешних условий, прежде всего температуры, имеет большое значение в практических технологиях. В последнем седьмом разделе «Электрохимия» рассматриваются термодинамические и физические характеристики растворов электролитов, равновесие в электрохимических системах и закономерности протекания неравновесных процессов в гальванических элементах, аккумуляторах и электролизерах.

Изложение материала авторы старались не перегружать абстрактными рассуждениями, но и не ограничивались крайним лаконизмом при выводе теоретических закономерностей, который может поставить в тупик и достаточно информированных студентов. Авторы далеки от мысли, что им удалось решить такую задачу при изложении всех входящих в пособие разделов физической химии, тем более, что эта дисциплина преподается уже в первых трех семестрах обучения. Изложение теоретического материала в пособии иллюстрируется большим количеством (более 120) рисунков и сопровождается решением примерно 70 несложных задач, что должно помочь студентам понять смысл физико-химических закономерностей. При решении задач последовательно использована система единиц СИ. Терминология, определения, символы, значения фундаментальных физических постоянных заимствованы из справочных изданий: А. Г. Чертов. Физические величины (Терминология, определения, обозначения, размерности,

единицы).- М.: Высш. шк., 1990. –334 с. и «Номенклатурные правила IUPAC» Том 1, полутом 2. – М., ВИНТИ, 1979. Численные значения физико-химических характеристик веществ, растворов и электрохимических систем взяты из книги «Краткий справочник физико-химических величин» /[Сост. Н.М. Барон, А.М. Пономарева, А.А. Равдель, З.Н. Тимофеева]. Под ред. А.А. Равделя, А.М. Пономаревой. – 8-е изд., перераб. – Л: Химия, Ленингр. отд-ние, 1983. –231 с.

В пособие авторами сознательно не включены такие традиционные для учебников по физической химии разделы как «Строение вещества» и «Статистическая термодинамика». Это объясняется тем, что один из этих разделов является обязательным в дисциплине «Неорганическая химия», которой уделяется серьёзное внимание при подготовке студентов металлургических специальностей. «Статистическая термодинамика» входит в группу специальных дисциплин, изучаемых студентами лишь некоторых специальностей на старших курсах.

Принятая авторами система изложения физической химии сформировалась на основании 35-летнего опыта преподавания этой дисциплины студентам-металлургам. Значительное влияние на характер изложения материала, на выбор примеров и иллюстраций оказали сами студенты, их вопросы и ответы, те ошибки, которыми они грешат при выполнении самостоятельных и лабораторных работ. Материал книги проверен многолетней практикой других преподавателей кафедры физической химии Южно-Уральского государственного университета, их замечания и предложения с благодарностью учтены авторами при написании настоящего учебного пособия.

Особенную благодарность и искреннюю признательность авторы выражают профессору Сибирской государственной горно-металлургической академии Лаптеву Д.М. за поразительно тщательное прочтение рукописи, за ценные предложения и замечания, которые способствовали улучшению книги.

Содержание полученных рецензий подтвердило расхожую истину, что никакой учебник не может быть совершенным, и это позволяет авторам надеяться, что читатели не сочтут за труд высказать свои замечания и предложения.

Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск,
январь 1998 г.

УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

- V – объём
 V_m – мольный объём
 p – давление
 p_i – парциальное давление
 T – температура
 x_i – мольная (молярная) доля
 n_i – число молей компонента
 R – универсальная газовая постоянная
 N_A – число Авогадро
 N_i – число структурных элементов (атомов, молекул, ионов)
 m_i – масса компонента
 $W, \delta W$ – конечная и бесконечно малая механическая работа
 $Q, \delta Q$ – теплота и бесконечно малая теплота
 C_p, C_v – теплоёмкость при постоянных давлении и объёме
 g – обобщенное обозначение термодинамической функции:
 U – внутренняя энергия, H – энтальпия, S – энтропия,
 A – энергия Гельмгольца, G – энергия Гиббса
 $\Delta_x g$ – изменение U, H, S, A, G при процессе x :
 m – плавление; v – испарение; s – сублимация;
 tr – полиморфное превращение; r – химическая реакция;
 f – реакция образования соединения из элементов
 \bar{g}_i – парциальные молярные величины ($\bar{H}_i, \bar{U}_i, \bar{V}_i$ и т.д.)
 μ_i – химический потенциал
 ξ – координата химической реакции
 K_p, K_c – константы равновесия химической реакции
 ω – площадь
 $\tilde{\omega}$ – удельная поверхность
 ϖ – поверхность, занимаемая одной молекулой
 k – показатель адиабаты
 η – коэффициент полезного действия
 ν_i – стехиометрический коэффициент
 λ – теплота испарения
 ρ – теплота плавления
 σ – теплота сублимации
 α – степень диссоциации
 Φ – приведенная энергия Гиббса
 w_i – массовая доля
 y_i – массовый процент
 \tilde{m}_i – моляльность

c_i – молярность
 d – плотность
 K – криоскопическая постоянная
 E – эбулиоскопическая постоянная
 k_i, α, β – коэффициенты растворимости Генри, Оствальда, Бунзена
 k – коэффициент распределения Нернста
 a_i – термодинамическая активность
 γ_i, f_i – коэффициенты активности
 Q_{ij} – энергия смещения
 s, k, f – числа степеней свободы, компонентов и фаз
 $\alpha, \beta, \gamma, \dots$ – полиморфные модификации чистых веществ или твердые растворы
 $ж$ – жидкий расплав
 σ, γ – коэффициенты поверхностного и межфазного натяжения
 Ω – потенциал омега
 Θ – краевого угол смачивания
 r – радиус капли, частицы
 g – ускорение силы тяжести
 h – высота капиллярного поднятия
 E – энергия активации
 b – адсорбируемость
 ϑ – доля занятой поверхности адсорбента
 v – скорость химической реакции
 t – время
 k – константа скорости
 τ – время половины реакции
 γ – температурный коэффициент Вант-Гоффа
 u_i – скорость газовой частицы
 z – число столкновений
 α, β, δ – вероятностные характеристики цепных реакций
 τ – время жизни активного центра
 γ – длина цепи
 D – коэффициент диффузии
 k – постоянная Больцмана
 η – коэффициент динамической вязкости
 δ – толщина диффузионного слоя
 β – коэффициент массопереноса
 z – заряд иона
 I – ионная сила раствора электролита
 L – произведение растворимости
 K_s – ионное произведение воды
 ψ, ϕ – электрический потенциал

q – электрический заряд
 ε – диэлектрическая проницаемость
 e – заряд электрона
 f – сила, действующая на заряженную частицу
 I – сила тока
 \mathcal{E}_i – эквивалентная масса
 B_i – коэффициент выхода по току
 F – число Фарадея
 u_i^0 – подвижность иона
 $\bar{\mu}_i$ – электрохимический потенциал
 L – электропроводность
 R, ρ – электрическое сопротивление, удельное электросопротивление
 χ, λ – удельная и эквивалентная электропроводности
 V – разведение
 J – поток вещества
 t – число переноса
 E – э.д.с. гальванического элемента
 ε – потенциал электрода
 i – плотность электрического тока
 $\Delta\varepsilon$ – поляризация
 η – электрохимическая поляризация

ВВЕДЕНИЕ

В 70-е годы начался качественный скачок в развитии техники, связанный с активным использованием все более сложных конструкционных материалов, с радикальным сокращением материалоемкости, со снижением потребления невозможных ресурсов, с уменьшением негативного воздействия на окружающую среду. Главный фактор развития современной техники – создание конструкционных материалов нового поколения (стали, сплавы тугоплавких, редких и легких металлов с качественно новыми служебными свойствами, оксидная и бескислородная конструкционная керамика, композиционные материалы) и новых «высоких» технологий (новые технологии сталеплавильного производства, порошковой металлургии, самораспространяющийся высокотемпературный синтез, технология крупномасштабной очистки территорий от загрязнения). Создание новых материалов оказало решающее влияние на становление электроники, вычислительной техники и информатики, аэрокосмической техники, атомной энергетики. Немало многообещающих физических явлений и технических устройств еще не удаётся поставить на службу человеку, потому что пока не разработаны соответствующие материалы и экономически целесообразные технологии их получения.

Разработка материалов с заданными свойствами, умение рационально выбрать материал для конкретных целей требуют знаний от каких факторов зависят служебные свойства материалов, какими технологическими способами их можно получить. В недалеком прошлом такие задачи решались с помощью лабораторных и промышленных экспериментов. Однако, новые вещества и материалы должны обладать экстремальными, часто несовместимыми, противоречивыми, непредсказуемыми свойствами, а технологии их получения базируются на новых, нетрадиционных принципах. При этом, как правило, требуется создание новых средств контроля и диагностики и материалов, и технологий. В этих условиях поиск с использованием только традиционного экспериментального пути становится слишком трудоёмким, дорогим и связан с большим риском бесплодных затрат, средств и времени. Снизить степень риска можно лишь на основе глубоких знаний закономерностей физико-химических процессов, теории строения вещества, параметров равновесного состояния сложной реальной системы и закономерностей эволюции неравновесной системы. Методологическую основу решения таких задач современного материаловедения составляют фундаментальные законы физической химии, так как очевидна определяющая роль контролируемых и управляемых физико-химических процессов в технологиях материалов. Прикладные и теоретические задачи материаловедения тесно переплетены.

В настоящее время трудно представить разработку и исследование материалов и способов их получения без тщательно проведенного, предварительного физико-химического анализа. Эффективность такого анализа сейчас многократно повышается благодаря компьютерной технике. Многие сложные задачи, считавшиеся ранее неразрешимыми, в настоящее время решаются с поразительными прикладными эффектами.

Физическая химия как научная дисциплина занимается не только изучением взаимосвязи химических и физических явлений. Химическая термодинамика и химическая кинетика, изучающие энергетику химических реакций, закономерности химического равновесия и скоростей протекания химических реакций, являются важнейшими разделами физической химии. Однако, предметом изучения физической химии являются многочисленные явления и процессы, не связанные с протеканием химических взаимодействий. К ним относятся растворы, фазовые равновесия чистых веществ и многокомпонентных систем, поверхностные явления в гетерогенных системах, а следовательно и в дисперсных системах, равновесные и неравновесные явления в системах с заряженными частицами. Становится понятным, почему физическая химия является учебной дисциплиной, изучаемой в высшей школе студентами многих специальностей. В предлагаемом учебном пособии излагаются все наиболее важные для металлургов-технологов разделы физической химии.

Химическая термодинамика



**1. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ. ПЕРВЫЙ ЗАКОН
ТЕРМОДИНАМИКИ**

2. ВТОРОЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ И ЕГО ПРИЛОЖЕНИЯ

3. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

1. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ.

ПЕРВЫЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ

1.1. Термодинамическая система и её характеристики

Термодинамика - наука, изучающая свойства находящейся в равновесии макроскопической системы, а также процесс перехода этой системы из одного равновесного состояния в другое, который сопровождается обменом системы с окружающей средой энергией в различных её проявлениях (теплота, работа и др.). *Химическая термодинамика* на основе положений и законов общей термодинамики изучает химические и физико-химические процессы и является разделом физической химии.

Объектом термодинамического анализа является *термодинамическая система* - макроскопическое тело или совокупность тел, отделенных от окружающей среды поверхностью раздела, природа которой может определять характер энергетического взаимодействия системы с окружающей средой (рис. 1.1).

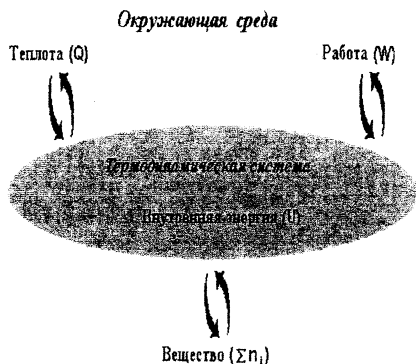


Рис. 1.1. Простейшие взаимодействия открытой термодинамической системы с окружающей средой

Система называется *изолированной*, если она лишена возможности обмениваться с окружающей средой энергией и веществом. В случае, если система обменивается с окружающей средой энергией, но не веществом, она называется *закрытой*. Если термодинамическая система подвержена энергетическому воздействию и имеет возможность обмена веществом, её называют *открытой* (рис. 1.2).

По степени однородности системы подразделяются на *гомогенные* (однородные) и *гетерогенные* (неоднородные). Совокупность гомогенных частей системы, одинаковых по своему химическому составу, строению и всем интенсивным параметрам и отделенных от других частей поверхностью раздела, называется

фазой. Фаза всегда гомогенна. На рис. 1.2 представлены примеры гетерогенных двухфазных (жидкость + пар) систем.

Любая термодинамическая система характеризуется определенным состоянием, которому отвечают конкретные значения *термодинамических переменных*. Это объём V , давление p , температура T , плотность d , массы m_i и концентрации c_i компонентов системы и др. Переменные, зависящие от общего количества вещества в системе, называют *экстенсивными* (объём, масса и др.), а не зависящие от него - *интенсивными* (температура, давление, концентрация, плотность и др.). Возвращаясь к понятию фазы (гомогенной системы) заметим, что в состоянии равновесия в любой точке фазы интенсивные свойства одинаковы.

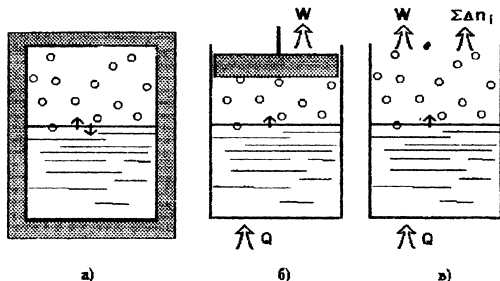


Рис. 1.2. Характеристика термодинамической системы:

- а) изолированная ($W=0, Q=0, \Sigma n_i=\text{const}$);
- б) закрытая ($W \neq 0, Q \neq 0, \Sigma n_i=\text{const}$);
- в) открытая ($W \neq 0, Q \neq 0, \Sigma n_i \neq 0$)

Чтобы однозначно определить состояние системы, достаточно задать значения нескольких её свойств (параметров). Параметры системы, которые используются для описания её состояния, называют *независимыми переменными* (*параметрами состояния*). Все остальные свойства системы являются *зависимыми переменными* (*функциями состояния*) и могут быть выражены через независимые переменные.

Например, для однозначного описания состояния однокомпонентной системы известной массы достаточно задать всего две какие-либо независимые переменные. Обычно их выбирают из следующих трех основных свойств - объёма V , давления p и температуры T . Уравнение, связывающее основные свойства системы в состоянии *термодинамического равновесия*, называют *уравнением состояния*:

$$V = f(p, T) \text{ или } \varphi(V, p, T) = 0. \quad (1.1)$$

Если необходимо учесть массу в уравнении состояния, то число переменных в нем увеличивается на единицу и для чистого вещества в количестве n моль уравнение состояния запишется следующим образом:

$$V = f(p, T, n) \text{ или } \varphi(V, p, T, n) = 0. \quad (1.2)$$

Применительно к многокомпонентной системе функциональная зависимость принимает вид:

$$\varphi(V, p, T, n_1, n_2, n_3, \dots) = 0, \quad (1.3)$$

где n_i - числа молей компонентов.

Если за независимые переменные выбрать p и T , то объём V будет функцией состояния системы $V = V(p, T)$. При этом изменению обоих параметров состояния (p, T) будет отвечать соответствующее изменение функции состояния (V)

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp. \quad (1.4)$$

Термическое расширение при постоянном давлении $(\partial V / \partial T)_p$ и изотермическая сжимаемость $(\partial V / \partial p)_T$ имеют разные знаки, поэтому возможны такие сочетания увеличений температуры dT и давления dp , при которых объём не изменяется $dV=0$ ($V=\text{const}$). В этом случае из уравнения (1.4) будем иметь

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp = 0 \quad \text{или} \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p + \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = 0.$$

Умножив обе части последнего уравнения на $(\partial T / \partial V)_p$, получим

$$(\partial V / \partial p)_T (\partial p / \partial T)_V (\partial T / \partial V)_p = -1. \quad (1.5)$$

Уравнение (1.5) называется общим термодинамическим уравнением состояния в дифференциальной форме.

1.2. Газовое состояние

Газ (одно из агрегатных состояний вещества) представляет собой совокупность слабо взаимодействующих частиц (молекул, атомов), находящихся в непрерывном хаотическом движении. Простейшей теоретической моделью газа является *идеальный газ*, для которого частицы считаются материальными точками, не имеющими размеров. Их столкновение считается упругим, а потенциальная энергия равна нулю. Поскольку частицы идеального газа не имеют размера и обладают лишь кинетической энергией (энергией теплового движения, определяемой только температурой газа), внутренняя энергия такой системы не зависит от занимаемого объёма (давления) и определяется только температурой (*закон Джоуля*)

$$U = U(T). \quad (1.6)$$

Равновесное состояние идеального газа в количестве одного и n моль идеального газа описываются уравнением Клапейрона - Менделеева:

$$pV_m = RT \quad \text{или} \quad pV = nRT. \quad (1.7)$$

Здесь и далее индекс m определяет молярную величину.

Уравнение (1.7) является обобщением трех основных газовых законов:

$$p = \text{const}, \quad \frac{T}{V} = \text{const}, \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = n \frac{R}{p} \quad - \text{закон Гей-Люссака};$$

$$V = \text{const}, \quad \frac{T}{p} = \text{const}, \quad \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = n \frac{R}{V} \quad - \text{закон Шарля};$$

$$T = \text{const}, \quad pV = \text{const}, \quad \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T = -n \frac{RT}{V^2} = -\frac{p}{V} \quad - \text{закон Бойля-Мариотта}.$$

Произведение производных термодинамических параметров в соответствии с уравнением (1.5)

$$(\partial V / \partial T)_p (\partial T / \partial p)_V (\partial p / \partial V)_T = (R/p)(V/R)(-p/V) = -1.$$

Пример 1. Используя уравнение состояния (1.7), нормальные условия и значение универсальной газовой постоянной $R = 8,31451 \text{ Дж/(К·моль)}$, определить значение R в $(\text{л·атм})/(\text{К·моль})$ и ккал/(К·моль) .

При нормальных условиях (н.у.) параметры состояния идеального газа имеют следующие значения:

$$p = 1,01325 \cdot 10^5 \text{ Па} = 1 \text{ атм}, \quad T = 273,15 \text{ К}.$$

Используя эти значения, вычислим по уравнению (1.7) молярный объем газа при н.у.

$$V_m^0 = \frac{RT}{p} = \frac{8,31451 \text{ Дж/(К·моль)} \cdot 273,15 \text{ К}}{1,01325 \cdot 10^5 \text{ Па}} = 22,414 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3 / \text{моль} = 22,414 \text{ л / моль}.$$

Выражая V_m в л/моль и давление в атм, будем иметь

$$R = \frac{pV_m^0}{T} = \frac{1 \text{ атм} \times 22,414 \text{ л / моль}}{273,15 \text{ К}} = 0,082058 \text{ (л·атм)/(К·моль)}.$$

Используя известное соотношение $1 \text{ кал} = 4,184 \text{ Дж}$, получим

$$R = 8,31451 \text{ Дж/(К·моль)} / 4,184 \text{ Дж/кал} = 1,98721 \text{ кал/(К·моль)}.$$

Пример 2. Определить молекулярный вес и установить формулу углеводорода, если плотность его пара при 353 К и $1,01325 \cdot 10^5 \text{ Па}$ равна $2,693 \text{ г/л}$. Массовое соотношение элементов в этом соединении $\text{C:H} = 12:1$.

Вычислим молекулярный вес вещества по уравнению

$$M = \frac{m}{V} \cdot \frac{RT}{p} = d \cdot \frac{RT}{p} = 2,693 \text{ кг/м}^3 \cdot \frac{8,31451 \cdot 10^3 \text{ Дж/(кмоль·К)} \times 353 \text{ К}}{1,01325 \cdot 10^5 \text{ Н/м}^2} = 78,01 \text{ кг/кмоль} \approx 78 \text{ г/моль}.$$

Записав формулу соединения в общем виде C_xH_y , и используя данные о его молекулярной массе и массовом соотношении входящих в него элементов, составляем два уравнения

$$12x + 1y = 78,$$

$$12x : 1y = 12.$$

Решение этой системы уравнений дает:

$$x = y = 6 \text{ и } \text{C}_x\text{H}_y = \text{C}_6\text{H}_6.$$

Неидеальный (реальный) газ характеризуется взаимодействием составляющих его частиц. Поэтому энергия такого газа является функцией температуры и давления (или объема) $U = U(p, T)$.

Наиболее употребительной формой уравнения состояния реального газа является уравнение Ван-дер-Ваальса. Для одного моля газа оно имеет вид

$$(p + a/V_m^2)(V_m - b) = RT. \quad (1.8)$$

Коэффициенты a и b учитывают взаимное притяжение молекул и собственный объём молекул соответственно. Их значения могут быть выражены через критические параметры состояния:

$$a = \frac{27}{64} \cdot \frac{RT_k^2}{p_k}, \quad b = \frac{1}{8} \cdot \frac{RT_k}{p_k} = \frac{2}{3} \pi d^3 N_A,$$

где d - диаметр молекулы, $N_A = 6,0221367 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$ - число Авогадро.

Для n моль газа уравнение (I.8) имеет вид

$$\left(p + an/V^2\right)(V - nb) = nRT. \quad (\text{I.9})$$

1. 3. Смеси идеальных газов. Закон Дальтона

Если в объёме V содержится k компонентов, каждый из которых является идеальным газом, то для любого из них можно записать уравнение состояния

$$p_i V = n_i RT, \quad (\text{I.10})$$

где n_i - число молей i -того компонента газовой смеси; p_i - *парциальное давление* - это давление, оказываемое каждым отдельно взятым газом, занимающим тот же объём, что и данная смесь.

Тогда общее давление газовой смеси

$$p = p_1 + p_2 + \dots + p_k = \sum_{i=1}^k p_i, \quad (\text{I.11})$$

а уравнение состояния газовой смеси примет вид

$$pV = \left(\sum_{i=1}^k n_i\right) RT. \quad (\text{I.12})$$

Поделив обе части уравнений (I.10) и (I.12), будем иметь

$$\frac{p_i}{p} = \frac{n_i}{\sum n_i} = \frac{n_i}{n_1 + n_2 + \dots + n_k} = x_i$$

или

$$p_i = p x_i \quad (\text{I.13})$$

где x_i - *молярная (молярная) доля* компонента газовой смеси.

Соотношения (I.11) и (I.13) носят название *закона Дальтона*.

Установим связь молярных долей многокомпонентной газовой смеси, подставив выражение (I.13) в формулу (I.11)

$$x_1 + x_2 + \dots + x_k = \sum_{i=1}^k x_i = 1. \quad (\text{I.14})$$

Последнее равенство вытекает из определения молярной доли компонента в смеси.

Пример 3. 1 моль N_2 и 3 моль H_2 находятся в контейнере объёмом 10 л при $T = 290 \text{ К}$. Вычислить парциальные давления и общее давление.

По уравнению (I.10) вычислим парциальные давления:

$$p_{N_2} = n_{N_2} \frac{RT}{V} = 1 \text{ моль} \frac{0,082 \text{ л} \cdot \text{атм}/(\text{моль} \cdot \text{К}) \times 290 \text{ К}}{10 \text{ л}} = 2,378 \text{ атм};$$

$$p_{H_2} = 3 \times 2,378 = 7,134 \text{ атм};$$

$$p = p_{N_2} + p_{H_2} = 2,378 + 7,134 = 9,512 \text{ атм}.$$

Пример 4. При $p = 1 \text{ атм}$ определить парциальные давления компонентов воздуха.

Компонент воздуха	Концентрация компонента, мас. %	Молекулярная масса, г/моль	Число молей компонента, моль/100 г	x_i	p_i , атм
N_2	75,520	28	2,697	0,7810	0,7810
O_2	23,150	32	0,723	0,2094	0,2094
Ar	1,280	40	0,032	0,0093	0,0093
CO_2	0,046	44	0,001	0,0003	0,0003
Σ	100		3,443	1	1

1.4. Термодинамические процессы

Термодинамический процесс связан с изменением во времени хотя бы одной из независимых переменных, характеризующих состояние системы, что в свою очередь вызывает изменение одного или более свойств системы, зависящих от этой переменной. Например, нагревание газа (повышение температуры) в сосуде неизменного объема приведет к повышению давления $p=p(T)$ и увеличению энергии $U=U(p,T)$. Выпаривание водного раствора нелетучей соли приводит к потере воды и изменению массы и концентрации раствора. Если же в многокомпонентной системе при неизменной общей массе наблюдается качественное и количественное изменение состава системы, то такой процесс называется *химической реакцией*.

Познакомимся с некоторыми важными особенностями процессов на простейших примерах: процессах с идеальным газом.

Рассмотрим, например, изотермическое сжатие и расширение идеального газа. Для заданного количества идеального газа при постоянной температуре справедливо уравнение Бойля-Мариотта $pV = nRT = \text{const}$, график которого в координатах “давление-объем” представлен на рис. I.3, а. Координата любой точки кривой определяет одно из возможных равновесных состояний. Возьмем два состояния, определяемые точками 1 (p_1, V_1) и 2 (p_2, V_2), и рассмотрим возможные варианты перехода системы из состояния 1 в состояние 2 (расширение) и обратно (сжатие). Известно, что сжатие газа приводит к повышению, а расширение - к понижению его температуры. Поэтому изотермическое проведение этих процессов возможно лишь при наличии теплообмена с окружающей средой. Будем считать окружающую среду большим тепловым резервуаром, задающим температуру нашей

системы, а теплообмен протекающим мгновенно. В состоянии равновесия (см. рис. I.3, б) давление газа p равно внешнему давлению p_e и система сама выйти из этого состояния не может. Чтобы газ расширился, необходимо уменьшить внешнее давление p_e и сделать это практически можно по-разному. Пусть внешнее давление p_e скачкообразно и мгновенно уменьшилось от p_1 до p_2 и далее остается неизменным $p_e = p_2 = \text{const}$. Равновесие системы нарушено, появилась начальная разность давлений по обе стороны поршня ($p_1 - p_2$), которая является движущей силой процесса расширения. Поршень начинает двигаться, объем газа увеличивается. Давление газа на поршень p при этом уменьшается в соответствии с законом $pV = \text{const}$ (по гиперболе 1-2), движущая сила процесса ($p - p_2$) уменьшается и, когда объем станет равным V_2 , а давление - p_2 , движущая сила исчезнет и процесс прекратится: система перешла из состояния 1 в состояние 2. Скорость такого реального процесса 1a2 максимальна. Можно внешнее давление изменять ступенчато и, если после каждого его уменьшения дожидаться установления промежуточных равновесных состояний (точки c и e на рис. I.3, а), то такой реальный процесс будет протекать медленнее, а его "путь" будет изображаться ломаной линией 1bcdef2. Нетрудно видеть, что чем меньше будет задаваемая разность давлений ($p - p_e$), тем ближе будет ломаная кривая реального процесса к кривой 12, описывающей равновесные состояния, и тем медленнее процесс. В пределе, когда задаваемая разность давлений $p = p_e + dp$ и скорость процесса будут бесконечно малыми, "путь" процесса в координатах p - V опишется кривой $pV = \text{const}$. Аналогичные рассуждения можно сделать при анализе процесса сжатия газа.

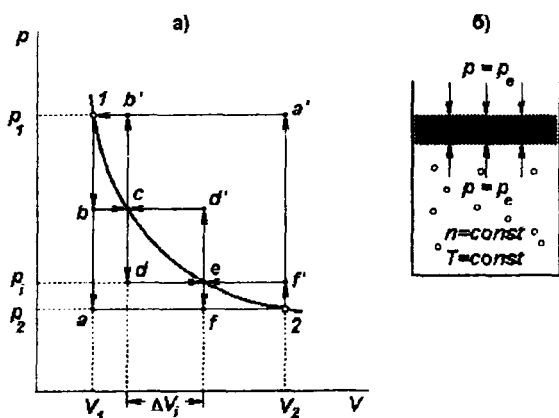


Рис. I. 3. Изотермическое расширение (сжатие) идеального газа

В термодинамике бесконечно медленный переход термодинамической системы из одного равновесного состояния в другое, при котором в любой момент времени состояние системы бесконечно мало отличается от

равновесного, называется *квазистатическим* (*равновесным*) процессом. При этом система и окружающая среда будут находиться в тепловом равновесии. Любой реальный процесс, протекающий с конечной скоростью, отличается своими характеристиками от квазистатического.

При расширении газ совершает механическую работу, которая для бесконечно малого процесса определяется формулой

$$\delta W = (p_e \cdot \omega) dh = p_e (\omega \cdot dh) = p_e dV,$$

где ω - площадь поршня, dh - изменение высоты подъема поршня.

Для конечного процесса перехода системы из состояния 1 в состояние 2 (рис. I.3, а) работа расширения определяется интегральным выражением

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p_e dV$$

и может быть вычислена, если известна "зависимость" внешнего давления от объема $p_e = f(V)$. Например, для процесса 1a2 ($p_e = p_2 = \text{const}$)

$$W_{1a2} = p_2 \int_{V_1}^{V_2} dV = p_2 (V_2 - V_1),$$

то есть величина работы определяется площадью четырехугольника V_1a2V_2 . Для процесса 1bdef2

$$W_{1b...f2} = \sum_i p_i \Delta V_i,$$

то есть работа в этом случае равна площади фигуры $V_1bdef2V_2$. Наконец, для квазистатического (равновесного) процесса 1ce2

$$p_e = p = \frac{\text{const}}{V}$$

работа определяется выражением

$$W_{\text{расш}}^{\text{max}} = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \text{const} \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = \text{const} \cdot \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (\text{I.15})$$

и численно равна площади фигуры V_11ce2V_2 . Кроме того она максимальна. Таким образом, для любого реального процесса расширения газа работа меньше, чем для бесконечно медленного квазистатического процесса.

Аналогичные расчеты работы сжатия приводят к выводу, что при квазистатическом проведении процесса затрачивается минимальная работа

$$W_{\text{сжат}}^{\text{min}} = \text{const} \int_{V_2}^{V_1} \frac{dV}{V} = \text{const} \cdot \ln \frac{V_1}{V_2} = -W_{\text{расш}}^{\text{max}}.$$

Поскольку для квазистатических процессов расширения и сжатия полученная работа равна затраченной, то в результате после кругового процесса 1ce2ec1 ни в системе, ни в окружающей среде не остается каких-либо

изменений. Поэтому квазистатический процесс называется также и *обратимым*.

Из вышеприведенного примера следует, что механическая работа является одной из форм обмена энергией между термодинамической системой и окружающей средой.

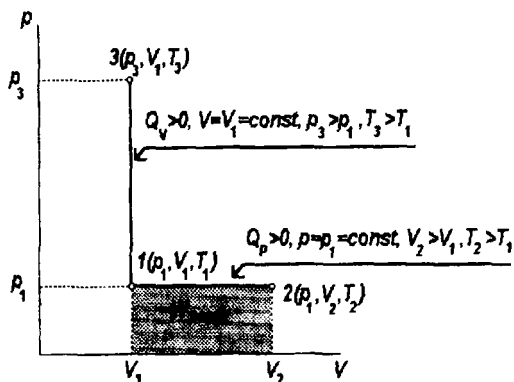


Рис. I. 4. Нагревание газа при постоянных давлении и объеме

Теплота является другой важнейшей формой обмена энергией системы и окружающей среды. Как отмечалось, изотермическое сжатие (расширение) газа сопровождается теплообменом, количественная оценка которого не очевидна и будет сделана позднее. Здесь же рассмотрим простой пример теплообмена: нагревание (охлаждение) газа либо в со-

уде неизменного объема, $V=\text{const}$, либо в сосуде с поршнем при постоянном давлении, $p=\text{const}$ (см. рис. I.4). Количество теплоты, необходимое для нагревания газа, зависит от массы газа m , разности температур после и до нагревания, от условий нагревания

$$Q_V = \bar{c}_V m (T_3 - T_1), \quad Q_p = \bar{c}_p m (T_2 - T_1).$$

Коэффициенты пропорциональности в этих формулах называются средними для интервалов температур $(T_3 - T_1)$ и $(T_2 - T_1)$ удельными теплоемкостями вещества. Они определяются количеством теплоты, необходимой для нагревания на один градус тела единичной массы

$$\bar{c}_V = \frac{Q_V}{m(T_3 - T_1)}, \quad \bar{c}_p = \frac{Q_p}{m(T_2 - T_1)} \quad [\text{Дж}/(\text{г} \cdot \text{K})].$$

Теплоемкости, отнесенные к одному молью вещества, называются *молярными теплоемкостями* $[\text{Дж}/(\text{моль} \cdot \text{K})]$. Для конденсированных веществ молярные теплоемкости C_p и C_V практически одинаковы, для газов они отличаются на величину универсальной газовой постоянной $C_p = C_V + R$. Теплоемкости любых веществ зависят от температуры, поэтому *истинные* молярные теплоемкости вещества при данной температуре определяются выражениями

$$C_V = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_V, \quad C_p = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_p.$$

Тогда формулы для теплообмена будут иметь вид

$$\delta Q_V = n C_V dT, \quad \delta Q_p = n C_p dT. \quad (I.16)$$

Здесь δQ - бесконечно малое количество теплоты, приводящее к повышению температуры до $T + dT$.

Из определения средней и истинной теплоемкостей для чистого вещества в количестве 1 моль следует

$$Q = \bar{C}(T_2 - T_1) = \int_{T_1}^{T_2} C dT,$$

где \bar{C} - средняя молярная теплоемкость вещества.

Тогда соотношение между средней и истинной теплоемкостями будет иметь вид

$$\bar{C} = \frac{1}{T_2 - T_1} \int_{T_1}^{T_2} C dT. \quad (1.17)$$

Для идеальных газов классическая молекулярно-кинетическая теория (закон равного распределения энергии по степеням свободы) считает теплоемкости не зависящими от температуры, а их численные значения приведены ниже.

Газ	C_V	$C_p = C_V + R$
Одноатомный	$(3/2)R$	$(5/2)R$
Двухатомный	$(5/2)R$	$(7/2)R$
Многоатомный	$3R$	$4R$

В химической термодинамике принята следующая система знаков. Теплота, сообщенная системе, и работа, совершаемая системой (например, расширение газа), считаются *положительными*.

Следует также отметить, что работа и теплота *зависят от пути перехода* системы из одного состояния в другое.

Пример 5. Рассчитать механическую работу, которая может быть получена при растворении 50 г железа в хлористоводородной кислоте в а) закрытом сосуде и б) открытом стакане.

Растворение описывается реакцией $Fe(тв) + 2HCl \rightarrow FeCl_2 + H_2(газ)$. В этой реакции на каждый израсходованный моль железа выделяется 1 моль газа. Выделяющийся водород совершает работу против атмосферного давления, равную $p\Delta V$. Считая водород идеальным газом и пренебрегая изменением объема водного раствора, получим $p\Delta V \approx pV_{H_2} \approx n_{H_2}RT$. Таким образом, если растворилось n_{Fe} моль железа, то количество работы, произведенной системой, будет

а) $W = p\Delta V = 0$ (так как сосуд закрыт и объем системы не изменяется),

б) $W = p\Delta V = n_{H_2}RT = n_{Fe}RT = \frac{50 \text{ г}}{55,847 \text{ г/моль}} \cdot 8,3145 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \cdot 298,15 \text{ К} = 2,218 \text{ кДж}.$

1.5. Первый закон термодинамики и его следствия

Смысл всех известных формулировок первого закона термодинамики (закона сохранения энергии) состоит в том, что *энергия системы может измениться только за счет энергетического обмена с окружающей средой*. Если бы первый закон термодинамики был неверен и энергия системы могла бы увеличиваться без взаимодействия с окружающей средой, то было бы возможно сконструировать *вечный двигатель первого рода*. Такая система производила бы энергию, которую можно было бы использовать в виде теплоты или работы.

Математическая формулировка первого закона термодинамики зависит от характера энергетического обмена и связана с введением понятия *внутренней энергии* U . Внутренняя энергия термодинамической системы определяется суммой всех видов энергии частиц (молекул, атомов), входящих в систему: кинетической энергии поступательного движения частиц, энергии их вращения и колебания, ядерной энергии, потенциальной энергии частиц и др. Для заданного количества вещества в системе её внутренняя энергия зависит от объёма и температуры $U=U(V,T)$, то есть является функцией состояния системы. Для изолированных систем, характеризующихся отсутствием какого-либо взаимодействия с окружающей средой (см. рис. 1.2, а), математическая формулировка первого закона термодинамики достаточно проста: *внутренняя энергия изолированной системы постоянна* $U(V,T)=\text{const}$, какие бы процессы в ней не протекали.

Для закрытой системы (рис. 1.2, б) в отсутствии электрического и магнитного полей, когда возможен обмен с окружающей средой только теплотой и работой (термомеханическая закрытая система), формулировка первого закона представляется уравнением

$$dU = \delta Q - \delta W, \quad (1.18)$$

где dU - бесконечно малое изменение внутренней энергии, представляющее собой полный дифференциал функции состояния, δQ - бесконечно малое количество тепла; δW - бесконечно малая (элементарная) работа.

Отметим, что величина элементарной *полной* работы может быть представлена выражением $\delta W_{\text{п}} = \delta W + \delta W'$, где слагаемое $\delta W = p dV$ - элементарная работа, совершаемая системой против внешних сил (работа расширения), а $\delta W'$ - сумма всех остальных видов элементарных работ (электрическая, магнитная и т.п.); её называют *полезной* работой.

Для конечного процесса перехода системы из состояния 1 в состояние 2 имеем

$$\int_1^2 dU = \int_1^2 \delta Q - \int_1^2 \delta W \quad \text{или} \quad U_2 - U_1 = \Delta U = Q - W. \quad (1.19)$$

Формулы (I.18) и (I.19) отражают тот факт, что *полученная системой теплота идет на совершение работы и увеличение внутренней энергии системы.*

Из уравнения (I.19) следует для кругового процесса

$$\oint_1^1 dU = \oint_1^1 dQ - \oint_1^1 dW = 0, \quad \oint_1^1 dQ = \oint_1^1 dW, \quad (\text{I.20})$$

так как для внутренней энергии как функции состояния системы $\oint dU = 0$.

Экспериментальные исследования Джоулем справедливости соотношения (I.20) привели к установлению *механического эквивалента теплоты* $J=4,184 \text{ Дж/кал}$, который был уже использован (см. пример 1).

Количественно слагаемые в правой части уравнения (I.18) для квазистатических процессов оцениваются уже известными формулами

$$\begin{aligned} \delta Q_V &= nC_V dT, \\ \delta Q_p &= nC_p dT, \\ \delta W &= p dV. \end{aligned} \quad (\text{I.21})$$

Левая же часть уравнения (I.18) как полный дифференциал внутренней энергии $U=U(V,T)$ определится выражением

$$dU = \left(\partial U / \partial T\right)_V dT + \left(\partial U / \partial V\right)_T dV. \quad (\text{I.22})$$

Здесь $\left(\partial U / \partial T\right)_V$ – температурный коэффициент U при $V=\text{const}$;

$\left(\partial U / \partial V\right)_T$ – объемный коэффициент U при $T=\text{const}$.

Изменение внутренней энергии системы в изохорном ($V=\text{const}$) процессе, в соответствии с уравнениями (I.18), (I.21) и (I.22), будет

$$\delta Q_V = dU = \left(dU / dT\right)_V dT = C_V dT. \quad (\text{I.23})$$

Таким образом, для одного и n моль чистого вещества изменение внутренней энергии определится следующим образом:

$$dU_m = \delta Q_V = C_V dT, \quad (\text{I.24})$$

$$dU = \delta Q_V = nC_V dT. \quad (\text{I.25})$$

Для изобарного процесса ($p=\text{const}$) имеем

$$\delta Q_p = dU + p dV = d(U + pV) = dH, \quad (\text{I.26})$$

где $H=U+pV$ – *энтальпия* – новая функция состояния в переменных p и T .

При изменении давления и температуры полный дифференциал энтальпии

$$dH = \left(\partial H / \partial T\right)_p dT + \left(\partial H / \partial p\right)_T dp. \quad (\text{I.27})$$

В частном случае, для идеального газа, энтальпия (как и внутренняя энергия) не зависит от давления, а изменение молярной и общей энтальпии определяются следующим образом:

$$dH_m = \delta Q_p = C_p dT, \quad (\text{I.28})$$

$$dH = \delta Q_p = nC_p dT. \quad (\text{I.29})$$

Таким образом, для закрытой системы с учетом уравнений (I.18), (I.25) и (I.29) математические выражения первого закона термодинамики могут иметь вид

$$\begin{aligned}\delta Q &= dU + p dV = dH - V dp, \\ \delta Q &= n C_V dT + p dV; \\ \delta Q &= n C_p dT - V dp.\end{aligned}\tag{I.30}$$

Два последних соотношения справедливы для чистого идеального газа.

1.6. Квазистатические (обратимые) процессы с идеальным газом.

Цикл Карно

Состояние газа (газовой смеси) при фиксированном его количестве ($n=\text{const}$) определяется значением трех параметров: p , V и T , два из которых в реальном "неорганизованном" процессе могут произвольно меняться. В устройствах с использованием в качестве рабочего тела газа (тепловые машины, двигатели внутреннего сгорания, реактивные двигатели и др.) процессы с газами определенным образом "организованы". Это *изохорный* ($V=\text{const}$), *изобарный* ($p=\text{const}$), *изотермический* ($T=\text{const}$) и *адиабатный* (отсутствие теплообмена с окружающей средой $\delta Q=0$) процессы. Каждый из этих процессов не может протекать длительно и обязательно является этапом какого-либо циклического процесса. Ниже рассмотрены эти процессы с идеальным газом при квазистатическом их протекании.

1. Изохорный процесс. При изохорном процессе объем системы остается постоянным и $dV=0$. Тогда элементарная работа расширения системы будет $\delta W=p dV=0$. Следовательно, уравнение (I.30) преобразуется:

$$\delta Q_V = dU\tag{I.31}$$

и для конечного изохорного процесса

$$Q_V = U_2 - U_1 = \Delta U.\tag{I.32}$$

Таким образом, при $V=\text{const}$ вся теплота, подведенная к системе, расходуется на увеличение её внутренней энергии. Из уравнения (I.32) следует, что при $V=\text{const}$ теплота Q_V не зависит от пути процесса.

На основании уравнения (I.25) получаем

$$\delta Q_V = dU = n C_V dT \text{ и } Q_V = \Delta U = n C_V (T_2 - T_1).\tag{I.33}$$

2. Изобарный процесс. При изобарном процессе ($p=\text{const}$) в соответствии с уравнением (I.29) будем иметь

$$\delta Q_p = dH = n C_p dT \text{ и } Q_p = \Delta H = n C_p (T_2 - T_1).\tag{I.34}$$

Работа расширения газа от V_1 до V_2 при квазистатическом изобарном процессе описывается уравнением

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p dV = p(V_2 - V_1) = p \Delta V \quad (I.35)$$

или

$$W = nR(T_2 - T_1) = nR\Delta T. \quad (I.36)$$

С использованием уравнений (I.34), (I.36) и соотношения $C_p = C_V + R$, найдем выражение для изменения внутренней энергии

$$\Delta U = Q_p - W = nC_V(T_2 - T_1). \quad (I.37)$$

3. Изотермический процесс. Для идеального газа внутренняя энергия является функцией только температуры [уравнение (I.6)]. Поэтому при изотермическом процессе $U = \text{const}$, и уравнение (I.18) принимает вид:

$$\delta Q_T = \delta W = p dV \text{ и } Q_T = W. \quad (I.38)$$

Следовательно, при изотермическом процессе сообщенная системе теплота целиком превращается в работу расширения. Для n молей идеального газа $p = nRT/V$. Подставив эту формулу в уравнение (I.38) и проинтегрировав его, получим выражение для работы изотермического расширения идеального газа

$$W = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \ln \frac{p_1}{p_2}. \quad (I.39)$$

4. Адиабатный процесс. Согласно уравнению (I.18) при адиабатном ($\delta Q = 0$) расширении газа

$$\delta W = -dU \quad (I.40)$$

и

$$W = -\Delta U = U_1 - U_2 = nC_V(T_1 - T_2). \quad (I.41)$$

Следовательно, при адиабатном процессе работа совершается системой за счет убыли её внутренней энергии.

Найдем уравнение адиабаты. Используя уравнения (I.23), (I.40) и соотношение $\delta W = p dV = \frac{nRT}{V} dV$, получим

$$\frac{nRT}{V} dV = -nC_V dT \text{ или } C_V \frac{dT}{T} = -R \frac{dV}{V}.$$

Так как для идеального газа $R = C_p - C_V$, то, обозначая $C_p/C_V = k$, получим

$$\int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = (1-k) \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} \text{ или } \frac{T_2}{T_1} = \frac{V_1^{k-1}}{V_2^{k-1}}. \quad (I.42)$$

В более общей форме уравнение (I.42) имеет вид:

$$TV^{k-1} = \text{const}^*. \quad (I.43)$$

Подстановка $T = pV/nR$ в формулу (I.43) дает уравнение Пуассона:

$$pV^k = \text{const}. \quad (I.44)$$

На рис. I.5 дана графическая интерпретация рассмотренных четырех процессов.

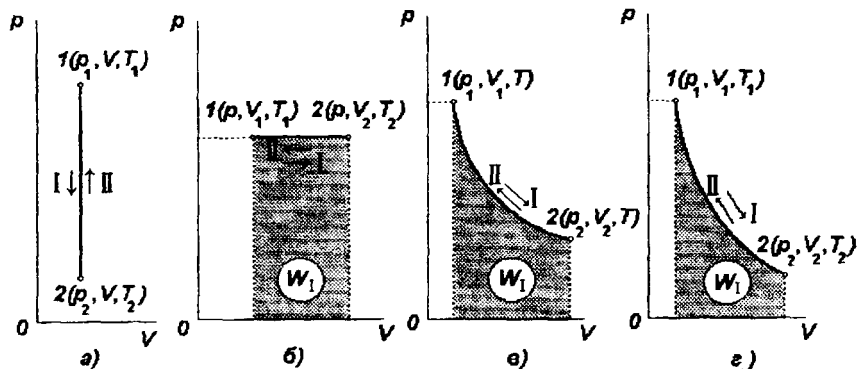


Рис. I.5. Квазистатические процессы с идеальным газом;

- а - $V = \text{const}$: $p_1 > p_2$, $T_1 > T_2$, $W_1 = W_{II} = 0$, $Q_{II} > 0$, $Q_1 = -Q_{II}$, $U_1 > U_2$;
 б - $p = \text{const}$: $V_2 > V_1$, $T_2 > T_1$, $W_1 > 0$, $W_{II} = -W_1$, $Q_1 > 0$, $Q_{II} = -Q_1$, $U_2 > U_1$;
 в - $T = \text{const}$: $V_2 > V_1$, $p_2 < p_1$, $W_1 > 0$, $W_{II} = -W_1$, $Q_1 = W_1$, $Q_{II} = W_{II}$, $U_1 = U_2 = \text{const}$;
 г - $Q_1 = Q_{II} = 0$: $V_2 > V_1$, $p_2 < p_1$, $T_2 < T_1$, $W_1 > 0$, $W_{II} = -W_1$, $U_2 < U_1$

В тепловых машинах, производящих работу, определенное количество какого-либо вещества (или смеси веществ), называемого *рабочим телом*, участвует в циклической последовательности процессов. Рабочее тело при этом периодически возвращается в исходное состояние. Таким путем достигается превращение части теплоты в работу.

Одним из наиболее эффективных является циклический процесс, называемый *циклом Карно*. Цикл Карно – это обратимый цикл, состоящий из четырех квазистатических процессов: изотермического расширения при температуре T_1 , изотермического сжатия при температуре T_2 , адиабатного расширения и адиабатного сжатия газа. Этот цикл схематично изображен на рис. I.6.

Рассмотрим теплоты и работы отдельных процессов и суммарный результат всего цикла с участием одного моля идеального газа. Работы изотермических процессов AB и CD равны теплотам процесса и определяются уравнением (I.39):

$$\begin{aligned} W_1 &= Q_1 = RT_1 \ln(V_2 / V_1) > 0; \\ W_2 &= Q_2 = RT_2 \ln(V_4 / V_3) < 0, \end{aligned} \quad (I.45)$$

где V_1, V_2, V_3 и V_4 – объемы 1 моля газа в состояниях, которым отвечают точки A, B, C и D соответственно.

Работы адиабатных процессов BC и DA определяются уравнением (I.41):

$$W_2 = C_V(T_1 - T_2);$$

$$W_4 = C_V(T_2 - T_1) = -C_V(T_1 - T_2);$$

$$W_2 = -W_4.$$

Объемы газа V_1 и V_4 , а также V_2 и V_3 связаны между собой уравнениями адиабаты

$$V_1^{k-1} T_1 = V_4^{k-1} \text{ и } V_2^{k-1} T_1 = V_3^{k-1} T_2.$$

Здесь $k = C_p/C_V$ — отношение молярных теплоемкостей газа при постоянном давлении и постоянном объеме. Разделив второе уравнение на первое, получим для цикла Карно

$$(V_2/V_1)^{k-1} = (V_3/V_4)^{k-1} \text{ или } V_2/V_1 = V_3/V_4.$$

Суммируя работы всех четырех процессов цикла и заменяя V_3/V_4 значением V_2/V_1 , получим для работы цикла

$$W = \Sigma W_i = W_1 + W_2 + W_3 + W_4 = R(T_1 - T_2) \ln \frac{V_2}{V_1}, \quad (I.46)$$

которая численно равна площади фигуры $ABCD$ на рис. I.6. Внутренняя энергия газа не изменилась, а работа, произведенная газом, совершена за счет части теплоты Q_1 , поглощенной газом в процессе изотермического расширения от источника теплоты с постоянной температурой T_1 (нагреватель). Другая часть теплоты, равная Q_2 , передана газом некоторому телу с постоянной температурой T_2 (холодильник). Таким образом, работа цикла равна алгебраической сумме теплот, поглощенных газом

$$W = Q_1 + Q_2 = |Q_1| - |Q_2|. \quad (I.47)$$

Отношение W/Q_1 показывает, какая часть теплоты, взятой у нагревателя газом за один цикл, превращается в работу. Оно называется коэффициентом полезного действия (к.п.д.) η цикла. К.п.д. цикла Карно с идеальным газом, осуществляемого в идеальной тепловой машине

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = \frac{|Q_1| - |Q_2|}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}. \quad (I.48)$$

Величина η зависит, таким образом, от разности температур нагревателя и холодильника тепловой машины с циклом Карно. При $T_1 = T_2$, очевидно, $\eta = 0$, т.е. получение работы в подобной машине при постоянной

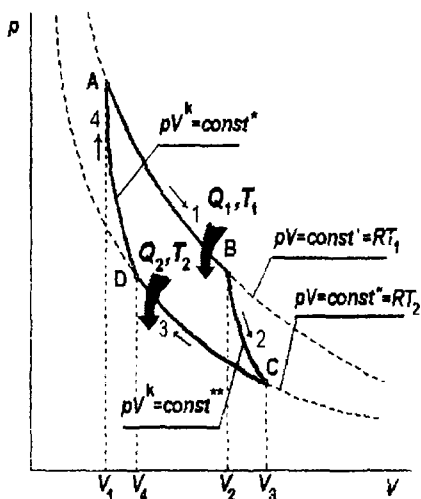


Рис. I.6. Цикл Карно
(проекция на плоскость p - V)

температуре невозможно. Полное превращение поглощенной теплоты в работу ($\eta=1$) теоретически возможно при $T_2=0$, т.е., если бы был возможен холодильник с температурой 0 К.

Цикл Карно равновесен, так как все составляющие его процессы равновесны. Обратный цикл Карно дает схему действия *идеальной холодильной машины*.

1.7. Применение первого закона термодинамики к химическим процессам. Закон Гесса

При химических превращениях происходит изменение энергии системы, обусловленное тем, что энергия продуктов реакции отличается от энергии прореагировавших веществ при равенстве температур исходных веществ и продуктов реакции. Изменение энергии системы с химической реакцией реализуется путем поглощения (или выделения) теплоты и совершения работы. Последняя может быть вычислена, она обычно мала или ею можно пренебречь. Теплота же реакции часто значительна; практически

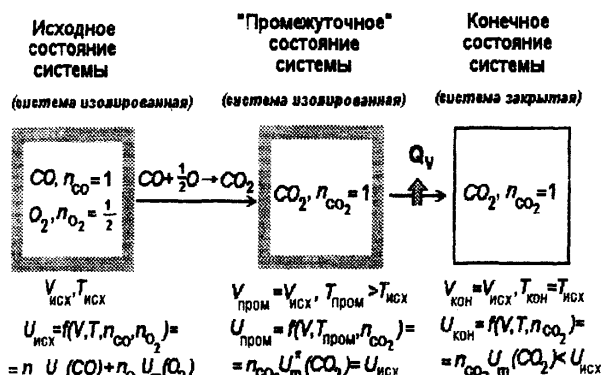


Рис. 1.7. Протекание химической реакции при постоянном объеме

для многих реакций она экспериментально измерена. Изучение теплот химических реакций является предметом *термохимии*.

Теплота реакции в общем случае не является изменением функции состояния и поэтому зависит от пути процесса. Однако, в двух простейших случаях независимость от пути рас-

пространяется и на теплоты процесса (в том числе и химической реакции).

Рассмотрим это на двух простых примерах. На рис. 1.7 проиллюстрировано протекание экзотермической газовой реакции горения оксида углерода в реакторе неизменного объема. Исходное состояние системы определяется температурой, объемом и количеством исходных веществ. В этом случае для энергетической характеристики системы удобно использовать её внутреннюю энергию

$$U_{\text{исх}} = n_{\text{CO}} U_m(\text{CO}) + n_{\text{O}_2} U_m(\text{O}_2) = U_m(\text{CO}) + \frac{1}{2} U_m(\text{O}_2),$$

где молярные энергии зависят от объема и температуры $U_m = f(V, T)$. Если предположить, что система сначала *изолированная*, то после завершения реакции она будет содержать только продукт CO_2 ; при этом увеличится температура, то есть система перейдет в некоторое "промежуточное" состояние с той же самой внутренней энергией

$$U_{\text{пром}} = n_{\text{CO}_2} U_m^*(\text{CO}_2) = U_m^*(\text{CO}_2) = U_{\text{исх}}.$$

Чтобы понизить температуру системы до исходной $T_{\text{исх}}$, нужно отвести от системы некоторое количество теплоты Q_V . В результате система придет в конечное состояние с внутренней энергией

$$U_{\text{кон}} = n_{\text{CO}_2} U_m(\text{CO}_2) = U_m(\text{CO}_2).$$

Используя первый закон термодинамики $Q = W + \Delta U$, получим для рассматриваемого процесса ($W=0$)

$$Q_V = \Delta_r U = U_{\text{кон}} - U_{\text{исх}} = U_m(\text{CO}_2) - U_m(\text{CO}) - \frac{1}{2} U_m(\text{O}_2) < 0,$$

то есть тепловой эффект экзотермической реакции при $V = \text{const}$ *отрицателен*, значит внутренняя энергия продуктов *меньше* внутренней энергии исходных веществ.

Если ту же реакцию горения провести при постоянном давлении (см. рис. 1.8), то система будет обмениваться с окружающей средой и теплотой и механической работой. В этом случае для количественной оценки теплового эффекта лучше использовать эн-

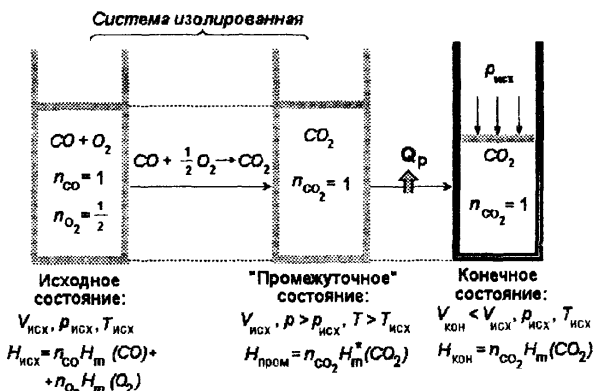


Рис. 1.8. Протекание химической реакции при постоянном давлении

тальгию системы. Действительно, первый закон термодинамики

$$\delta Q = dH + V dp$$

для случая $p = \text{const}$ ($dp=0$) запишется

$$\delta Q_p = dH, \quad Q_p = \Delta_r H = H_{\text{кон}} - H_{\text{исх}} < 0.$$

Аналогичные рассуждения для эндотермических реакций приведут к соотношениям $Q_V = \Delta_r U > 0$, $Q_p = \Delta_r H > 0$, то есть тепловой эффект эндотермической реакции при $V = \text{const}$ ($p = \text{const}$) *положителен*, значит внутренняя энер-

гия (энтальпия) продуктов реакции *больше* внутренней энергии (энтальпии) исходных веществ.

Таким образом, *тепловой эффект химической реакции определяется количеством теплоты, поглощенной или отданной системой в результате реакции, при равенстве температур конечных и исходных веществ. Если реакция протекает при $V=\text{const}$ ($p=\text{const}$), то величина теплового эффекта не зависит от пути реакции, а зависит только от конечного и начального состояния системы и определяется разницей внутренней энергии (энтальпии) этих состояний.* Последнее утверждение является теоретическим доказательством закона Гесса, сформулированного на основании экспериментальных данных до открытия первого закона термодинамики.

Практическое использование закона Гесса при термодинамических расчетах связано с тремя достаточно очевидными следствиями этого закона.

Первое следствие. Тепловой эффект исследуемой реакции может быть найден путем комбинирования реакций с известными тепловыми эффектами. Например, реакция неполного горения углерода



получается вычитанием реакции



из реакции



Поэтому

$$\Delta_r H_d = \Delta_r H_c - \Delta_r H_b,$$

$$\Delta_r U_d = \Delta_r U_c - \Delta_r U_b.$$

Заметим здесь, что вычитание из реакции (c) удвоенной реакции (b) дает реакцию газификации углерода

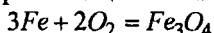


поэтому

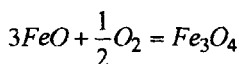
$$\Delta_r H_d = \Delta_r H_c - 2\Delta_r H_b,$$

$$\Delta_r U_d = \Delta_r U_c - 2\Delta_r U_b.$$

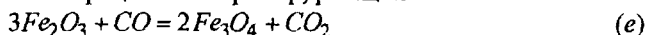
Второе следствие наиболее широко применяется в практических расчетах, так как позволяет на основании достаточно ограниченных справочных данных по *теплотам образования веществ* вычислить тепловой эффект *любой* химической реакции. Теплотой образования называют тепловой эффект (изменение энтальпии) реакции получения 1 *моль* вещества из элементарных веществ. Например, тепловой эффект реакции



является теплотой образования $\Delta_f H(Fe_3O_4)$ (*f* - начальная буква английского слова formation), тогда как тепловой эффект реакции



таковой не является. Можно показать, что *любая* интересующая нас реакция может быть получена комбинацией реакций образования веществ, участвующих в этом процессе. Например, реакция



является суммой реакций образования продуктов Fe_3O_4 и CO_2 за вычетом суммы реакций образования исходных веществ Fe_2O_3 и CO (с учетом стехиометрических коэффициентов), поэтому при постоянном давлении

$$\Delta_r H_e = 2\Delta_f H(Fe_3O_4) + \Delta_f H(CO_2) - 3\Delta_f H(Fe_2O_3) - \Delta_f H(CO).$$

В общем случае тепловой эффект реакции можно рассчитать из соотношений

$$\Delta_r H = \sum_i \nu_i \Delta_f H(i), \quad \Delta_r U = \sum_i \nu_i \Delta_f U(i),$$

где $\Delta_f H(i), \Delta_f U(i)$ – теплоты образования i -го участника химической реакции; ν_i – его стехиометрический коэффициент, отрицательный для исходного вещества и положительный для продукта.

Третье следствие широко используется для реакций между органическими веществами и требует информации о теплотах (энтальпиях) сгорания $\Delta_c H(i)$, причем для теплового эффекта реакции

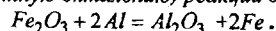
$$\Delta_r H = -\sum_i \nu_i \Delta_c H(i)$$

(индекс c от англ. combustion – сгорание).

Чтобы сравнивать различные реакции, условились характеризовать любую реакцию так называемым *стандартным тепловым эффектом*. Стандартным называется тепловой эффект (*стандартное изменение энтальпии*) реакции, протекающей при давлении 1 атм и температуре 298,15 К. Значения стандартных тепловых эффектов (стандартных энтальпий) относят к устойчивым состояниям простых веществ (например, у углерода таковым является графит, у серы при 298,15 К устойчива ромбическая модификация и т.д.). Приведенные условия называются *стандартными*, а стандартный тепловой эффект (стандартную энтальпию) обозначают $\Delta_r H_{298}^0$, где индекс 0 указывает на стандартные состояния всех исходных веществ и продуктов реакции.

В современных справочниках приводятся данные по стандартным изменениям энтальпий при образовании индивидуальных веществ при 0 и 298,15 К из элементов в стандартном состоянии.

Пример 6. Вычислить стандартный тепловой эффект при постоянном давлении (стандартную энтальпию) реакции восстановления оксида железа алюминием



Из термодинамических таблиц («Краткий справочник физико-химических величин») находим значения стандартных теплот образования (стандартных энтальпий) участников реакции:

$$\Delta_f H_{298}^0(Al) = 0, \Delta_f H_{298}^0(Fe) = 0,$$

$$\Delta_f H_{298}^0(Al_2O_3) = -1675,69 \text{ кДж/моль}, \Delta_f H_{298}^0(Fe_2O_3) = -822,16 \text{ кДж/моль}.$$

Отрицательные значения стандартных энтальпий показывают, что при образовании оксидов из металлов и молекулярного кислорода теплота выделяется. Изменение энтальпии реакции восстановления рассчитаем по уравнению

$$\Delta_r H_{298}^0 = \sum_i \nu_i \Delta_f H_{298}^0(i) = -1675,69 - (-822,16) = -853,53 \text{ кДж}.$$

Связь между тепловыми эффектами одной и той же реакции, протекающей при постоянном давлении и при постоянном объеме, определяется соотношением (1.26)

$$Q_p - Q_v = \Delta_r H - \Delta_r U = p\Delta V. \quad (1.49)$$

Если реакция протекает между конденсированными веществами, то $\Delta V \approx 0$ и $\Delta H \approx \Delta U$. Изменение объема системы при протекании реакции может оказаться большим и разница $(Q_p - Q_v)$ заметной по сравнению с самим тепловым эффектом, если в реакции принимают участие газообразные вещества. Тогда

$$\Delta V = \frac{\sum \nu_i^{(r)} RT}{p}$$

и разница тепловых эффектов составит

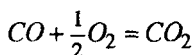
$$Q_p - Q_v = \Delta_r H - \Delta_r U = \sum_i \nu_i^{(r)} RT, \quad (1.50)$$

где $\nu_i^{(r)}$ - стехиометрический коэффициент i -го газообразного участника реакции.

Например, для реакции (е) $\sum_i \nu_i^{(r)} = \nu_{CO} + \nu_{CO_2} = -1 + 1 = 0$ и

$\Delta_r H - \Delta_r U = 0$, то есть для реакции, не сопровождающейся изменением числа молей газообразных участников, $\Delta_r H = \Delta_r U$.

Для реакции



$\sum_i \nu_i^{(r)} = -\frac{1}{2}$, поэтому $\Delta_r H < \Delta_r U$ (см. рис. 1.8). Для реакции (а)

$\sum_i \nu_i^{(r)} = +\frac{1}{2}$, поэтому $\Delta_r H > \Delta_r U$.

1.8. Зависимость теплоты процесса от температуры (уравнение Кирхгофа)

Тепловые эффекты химических реакций (и других процессов) являются теплотами *изотермических* процессов и зависят от температуры, при которой процесс протекает.

Для определения зависимости теплоты реакции от температуры продифференцируем уравнения $Q_V = \Delta_r U = U_2 - U_1$ и $Q_p = \Delta_r H = H_2 - H_1$ по температуре при постоянных V и p соответственно. Принимая во внимание уравнения (1.24) и (1.28) и стандартное давление, получаем

$$\begin{aligned}\frac{\delta Q_V}{dT} &= \left(\frac{\partial \Delta_r U^0}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial U_2^0}{\partial T} \right)_V - \left(\frac{\partial U_1^0}{\partial T} \right)_V = C_{V,2}^0 - C_{V,1}^0; \\ \frac{\delta Q_p}{dT} &= \left(\frac{\partial \Delta_r H^0}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial H_2^0}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial H_1^0}{\partial T} \right)_p = C_{p,2}^0 - C_{p,1}^0.\end{aligned}\quad (1.51)$$

Здесь C_1 и C_2 - теплоемкости системы до и после реакции. Следовательно, величины $C_{V,2}^0$ и $C_{V,1}^0$, а также $C_{p,2}^0$ и $C_{p,1}^0$ являются суммами теплоемкостей продуктов и исходных веществ

$$\begin{aligned}C_{V,2}^0 - C_{V,1}^0 &= \sum_i \nu_i C_{V,i}^0; \\ C_{p,2}^0 - C_{p,1}^0 &= \sum_i \nu_i C_{p,i}^0.\end{aligned}$$

Здесь C_i - молярная теплоемкость i -го участника реакции

Таким образом, зависимость теплоты химической реакции от температуры выражается следующими уравнениями Кирхгофа:

$$\begin{aligned}\frac{\delta Q_V}{dT} &= \left[\frac{d(\Delta_r U^0)}{dT} \right]_V = \sum \nu_i C_{V,i}^0 = \Delta C_V^0; \\ \frac{\delta Q_p}{dT} &= \left[\frac{d(\Delta_r H^0)}{dT} \right]_p = \sum \nu_i C_{p,i}^0 = \Delta C_p^0.\end{aligned}\quad (1.52)$$

Полученные закономерности можно сформулировать следующим образом: *температурный коэффициент теплового эффекта равен изменению теплоемкости системы в результате протекания реакции.*

Для использования в практических расчетах теплот реакций уравнения (1.52) должны быть проинтегрированы

$$\Delta_r U_{T_2}^0 = \Delta_r U_{T_1}^0 + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_V^0 dT;$$

$$\Delta_r H_{T_2}^0 = \Delta_r H_{T_1}^0 + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_p^0 dT.$$

Чтобы использовать в расчетах справочные данные в этих уравнениях целесообразно нижний предел интегрирования приравнять стандартной температуре $T_1 \cong 298 \text{ K}$. Тогда для любой температуры имеем

$$\Delta_r H_T^0 = \Delta_r H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta_r C_p dT. \quad (I.53)$$

Зависимость теплоемкости (обычно C_p) от температуры выражают в виде степенного ряда

$$C_p^0 = a + bT + cT^2 + c'T^{-2}.$$

Алгебраическую сумму теплоемкостей можно, таким образом, выразить степенным рядом:

$$\sum \nu_i C_{p,i}^0 = \Delta_r C_p^0 = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + \Delta c'T^{-2}. \quad (I.54)$$

После подстановки выражения (I.54) в уравнение (I.53) для $\Delta_r H$ получим:

$$\Delta_r H_T^0 = \Delta_r H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta_r C_p^0 dT = \Delta_r H_{298}^0 + \int_{298}^T (\Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + \Delta c'T^{-2}) dT \quad (I.55)$$

или

$$\Delta_r H_T^0 = \Delta_r H_{298}^0 + \Delta a(T - 298) + \frac{\Delta b}{2}(T^2 - 298^2) + \frac{\Delta c}{3}(T^3 - 298^3) + \Delta c' \frac{T - 298}{298T}. \quad (I.56)$$

Если при решении дифференциальных уравнений (I.52) взять неопределенный интеграл

$$\int \Delta_r H^0 = \int \Delta_r C_p^0 dT + const,$$

то получается уравнение

$$\Delta_r H_T^0 = const + \Delta aT + \frac{\Delta b}{2}T^2 + \frac{\Delta c}{3}T^3 - \Delta c' \frac{1}{T}, \quad (I.57)$$

которое даст зависимость изменения энтальпии реакции от температуры. Было бы ошибочным интерпретировать постоянную интегрирования как изменение энтальпии (тепловой эффект) реакции при абсолютном нуле. Определить же численное значение постоянной интегрирования можно, подставив в уравнение (I.57) стандартную энтальпию $\Delta_r H_{298}^0$ и температуру $T = 298 \text{ K}$.

В заключении отметим, что формула (I.56), полученная при интегрировании (I.53), справедлива для того простого случая, когда в интервале температур 298– T все участники реакции не претерпевают каких-либо фазовых превращений. Для примера рассмотрим случай, когда один из участ-

ников реакции, который при 298,15 K является твердым кристаллическим веществом в α -модификации, при нагревании до температуры T испытывает такие фазовые превращения:

- при температуре T_r^0 претерпевает полиморфное $\alpha \rightarrow \beta$ превращение с энтальпией $\Delta_r H^0 > 0$;
- при температуре $T_m^0 > T_r^0$ плавится с энтальпией плавления $\Delta_m H^0 > 0$;
- при температуре $T_v^0 > T_m^0$ испаряется с энтальпией испарения $\Delta_v H^0 > 0$.

Тогда изменение энтальпии реакции при температуре $T > T_v^0$ определится уравнением

$$\Delta_r H_T^0 = \Delta_r H_{298}^0 + \int_{298}^{T_r^0} \Delta C_p^\alpha dT \pm \Delta_r H^0 + \int_{T_r^0}^{T_m^0} \Delta C_p^\beta dT \pm \Delta_m H^0 + \\ + \int_{T_m^0}^{T_v^0} \Delta C_p^{\text{ж}} dT \pm \Delta_v H^0 + \int \Delta C_p^{\text{газ}} dT. \quad (1.58)$$

В этой формуле знак "плюс" перед энтальпиями фазовых превращений относится к случаю, когда вещество является продуктом реакции, а знак "минус" - исходным веществом.

Пример 7. Выразить уравнением зависимость энтальпии химической реакции $\text{CH}_3\text{OH}_{(\text{газ})} + 3/2 \text{O}_2 = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{газ})}$ от температуры. Значение энтальпии этой реакции при стандартных условиях $\Delta_r H_{298}^0 = -676,13$ кДж.

Для получения уравнения $\Delta_r H_T^0 = f(T)$ воспользуемся выражением (1.57). Зависимость изменения теплоемкости от температуры выражается уравнением (1.54). Коэффициенты a , b , c и c' для участников реакции найдем в «Кратком справочнике физико-химических величин» (см. таблицу):

Вещество	$C_p^0 = f(T), \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)}$				Температурный интервал, K
	a	$b \cdot 10^3$	$c' \cdot 10^{-5}$	$c \cdot 10^6$	
CO_2	44,140	9,040	-8,540	0	298...2500
H_2O (газ)	30,000	10,710	0,330	0	273...2500
CH_3OH (газ)	15,280	105,200	0	-31,04	298...1000
O_2	31,460	3,390	-3,770	0	273...2000
$\sum (\nu_i C_p^0)_{\text{прод}}$	104,140	30,460	-7,880	0	298...2500
$\sum (\nu_i C_p^0)_{\text{исх}}$	62,470	110,295	-5,655	-31,04	298...1000
ΔC_p^0	41,670	-79,835	-2,225	31,04	298...1000

Поэтому для заданной реакции уравнение зависимости изменения теплоемкости от температуры будет

$$\Delta C_p^0 = 41,67 - 79,83 \cdot 10^{-3} T + 31,04 \cdot 10^{-6} T^2 - 2,22 \cdot 10^5 / T^2.$$

Заметим здесь, что полученное уравнение справедливо в интервале температур 298-1000 K, так как теплоемкость $CH_3OH_{(газ)}$ определена лишь для этого интервала. С учетом формулы для $\Delta C_p = f(T)$ получим

$$\Delta_r H_T^0 = const + 41,67T - 39,91 \cdot 10^{-3} T^2 + 10,35 \cdot 10^{-6} T^3 + 2,22 \cdot 10^5 \frac{1}{T}.$$

Постоянная интегрирования с учетом стандартной энтальпии

$$\begin{aligned} const &= -676130 - 41,67 \times 298 + 39,91 \cdot 10^{-3} \times 298^2 - 10,35 \cdot 10^{-6} \times 298^3 - \frac{2,22 \cdot 10^5}{298} = \\ &= -676130 - 12417 + 3544 - 274 - 745 = -686022 \text{ , Дж.} \end{aligned}$$

Таким образом, уравнение зависимости энтальпии реакции от температуры, справедливое для интервала температур от 298 до 1000 K, будет:

$$\Delta_r H_T^0 = -686020 + 41,67T - 39,91 \cdot 10^{-3} T^2 + 10,35 \cdot 10^{-6} T^3 + 2,22 \cdot 10^5 \frac{1}{T} \text{ (Дж)}.$$

Другой метод вычисления энтальпии реакции при температурах $T > 298K$ основан на использовании табличных данных для стандартных энтальпий образования $\Delta_f H_{298}^0$ реагентов и разницы их энтальпий при температуре T и стандартной температуре $[H_T^0 - H_{298}^0]$. Значения $[H_T^0 - H_{298}^0]$ для газообразных веществ рассчитываются на основе спектроскопических данных и геометрии молекул методами статистической термодинамики. Для жидких и твердых веществ при расчете $[H_T^0 - H_{298}^0]$ используют экспериментальные данные по теплоемкостям, по температурам и энтальпиям полиморфных превращений, температуре и энтальпии плавления.

Выражение для расчета $\Delta_r H_T^0 = f(T)$ можно получить путем следующих простых преобразований:

$$\Delta_r H_T^0 = \Delta_r H_{298}^0 + [\Delta_r H_T^0 - \Delta_r H_{298}^0] = \Delta_r H_{298}^0 + \Delta_r [H_T^0 - H_{298}^0]. \quad (1.59)$$

Стандартную энтальпию вычисляют по одному из следствий закона Гесса. Второе слагаемое определяют из табличных данных с учетом стехиометрических коэффициентов реагирующих веществ.

В некоторых справочниках приводятся величины энтальпий веществ относительно абсолютного нуля $[H_T^0 - H_0^0]$ и энтальпий образования при 0K $\Delta_f H_0^0$. В этом случае по уравнению

$$\Delta_r H_T^0 = \Delta_r H_0^0 + \Delta_r [H_T^0 - H_0^0]$$

возможно вычисление энтальпии реакции и при температурах ниже стандартной.

Пример 8. Для реакции $1,5H_2 + 0,5N_2 = NH_3$ вычислить $\Delta_r H_{1000}^0$ 1) с использованием табличных данных по теплоемкостям $C_{p,j}^0$ и $\Delta_f H_{298,j}^0$; 2) с использованием значений $[H_T^0 - H_{298}^0]$.

В первом случае в соответствии с уравнением (1.56) сначала вычислим энтальпию реакции $\Delta_r H_{298}^0$ и алгебраические суммы Δa , Δb , $\Delta c'$. Пользуясь табл. 44 «Кр. спр. физ.-хим. величин», находим

$$\begin{aligned}\Delta_r H_{298}^0 &= (\Delta_f H_{298}^0)_{\text{NH}_3} = -45940 \text{ Дж}, \\ (C_p^0)_{\text{NH}_3} &= 29,8 + 25,48 \cdot 10^{-3} T - 1,67 \cdot 10^5 T^{-2}, \\ (C_p^0)_{\text{H}_2} &= 27,28 + 3,26 \cdot 10^{-3} T + 0,50 \cdot 10^5 T^{-2}, \\ (C_p^0)_{\text{N}_2} &= 27,88 + 4,27 \cdot 10^{-3} T, \text{ Дж / моль} \cdot \text{К},\end{aligned}$$

откуда

$$\Delta a = 29,8 - 1,5 \cdot 27,28 - 0,5 \cdot 27,87 = -25,06 \text{ Дж/К}.$$

Аналогичным образом вычисляем

$$\Delta b = 18,455 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/К}^2, \Delta c' = -2,42 \cdot 10^5 \text{ Дж} \cdot \text{К}.$$

Подставив численные величины $\Delta_r H_{298}^0$, Δa , Δb и $\Delta c'$ в уравнение (1.56), получим

$$\Delta_r H_T^0 = -40090 - 25,06 T + 9,23 \cdot 10^{-3} T^2 + 2,42 \cdot 10^5 T^{-1}.$$

Затем из полученного уравнения $\Delta_r H_T^0 = f(T)$ вычисляем

$$\Delta_r H_{1000}^0 = -55678 \text{ Дж} = -55,678 \text{ кДж}.$$

Во втором случае сначала определяем $\Delta_r [H_T^0 - H_{298}^0]$ с учетом стехиометрических коэффициентов уравнения реакции

$$\Delta_r [H_T^0 - H_{298}^0] = [H_T^0 - H_{298}^0]_{\text{NH}_3} - \frac{3}{2} [H_T^0 - H_{298}^0]_{\text{H}_2} - \frac{1}{2} [H_T^0 - H_{298}^0]_{\text{N}_2}.$$

По табличным данным для $[H_T^0 - H_{298}^0]$ реагентов (табл. 50 «Кр. спр. физ.-хим. величин») для 1000К

$$\Delta_r [H_{1000}^0 - H_{298}^0] = 32560 - \frac{3}{2} 20690 - \frac{1}{2} 21460 = -9205 \text{ Дж}.$$

Для исследуемой реакции $\Delta_r H_{298}^0 = -46190 \text{ Дж}$. По уравнению (1.59) вычисляем

$$\Delta_r H_{1000}^0 = -45940 - 9205 = -55145 \text{ Дж} = -55,145 \text{ кДж}.$$

Полученные значения энтальпии для реакции синтеза аммиака по уравнениям (1.56) и (1.59) практически совпадают между собой.

2. ВТОРОЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ И ЕГО ПРИЛОЖЕНИЯ

2.1. Самопроизвольные и несамопроизвольные процессы

При классификации термодинамических процессов по характеру их протекания (см. 1.4) указывалось, что реальные процессы являются необратимыми (неравновесными). При этом в качестве примера рассматривались процессы с газами, при которых система переходила из одного *равновесного* состояния в другое, тоже *равновесное*, состояние. В этом случае обратимый бесконечно медленный процесс между этими равновесными состояниями служит аналогом реального процесса, протекающего с конечной скоростью. На практике чаще приходится иметь дело с процессами,

протекающими (возникающими) в системах, параметры состояния которых далеки от равновесных. Реальные процессы, возникающие и протекающие в таких системах без внешнего воздействия, называются *самопроизвольными*. Совершенно очевидно, что самопроизвольный процесс приближает систему к равновесному состоянию и, рано или поздно, прекратится при достижении состояния равновесия.

Примерами самопроизвольных процессов могут служить смешение газов в результате диффузии, переход теплоты от горячего тела к холодному и др. Чтобы такие процессы пошли в обратном направлении, необходимо затратить энергию, взятую извне. Процессы, протекание которых удаляет систему от состояния равновесия и которые возможны лишь при определенном энергетическом воздействии окружающей среды, называются *несамопроизвольными*. В изолированной системе (при отсутствии тепло- и массообмена с окружающей средой) могут протекать только самопроизвольные процессы.

Первое начало термодинамики по существу определяет разность энергий системы в двух состояниях и устанавливает количественные соотношения между различными формами обмена энергией системы с окружающей средой в процессах перехода системы из одного состояния в другое. Однако строгий вывод о возможности протекания самопроизвольного процесса и направлении его протекания можно сделать лишь на основании второго закона термодинамики.

2.2. Энтропия - тепловая координата системы

В химической термодинамике для характеристики всех видов работ, совершаемых термодинамической системой и являющихся количественной мерой энергетического обмена системы с окружающей средой, используется обобщенное понятие работы, выражаемое дифференциальным уравнением

$$\delta W = \sum_i X_i dx_i = \sum_i \delta W_i. \quad (1.60)$$

Здесь δW_i - обобщенная работа бесконечно малого i -го частного процесса в системе; X_i - движущаяся сила процесса (обобщенная сила), являющаяся интенсивным параметром системы; x_i - экстенсивный параметр системы (обобщенная координата), изменяющийся в результате действия движущей силы X_i .

Поскольку обобщенная работа является количественной мерой энергетического обмена системы с окружающей средой, то в самом общем случае для любой термодинамической системы первый закон термодинамики определяется выражением

$$dU = \sum_i X_i dx_i.$$

Применим уравнение (1.60) для выражения некоторых видов работы.

Работа бесконечно малого расширения газа

$$\delta W = p dV; V = nV_m,$$

где p - давление, V и V_m - объём и молярный объём газа соответственно, n - количество вещества газа (моль). Ранее нами рассмотрены примеры вычисления механической работы для конечных процессов.

Работа изменения поверхности жидкости против сил поверхностного натяжения

$$\delta W' = -\sigma d\omega,$$

где σ - коэффициент поверхностного натяжения жидкости и ω - площадь поверхности.

Работа переноса заряда:

$$\delta W' = -q d\phi,$$

где q - заряд, ϕ - потенциал электростатического поля, $d\phi$ - бесконечно-малое падение потенциала на пути dl при перемещении заряда q .

Аналогичным выражением может быть определена теплота

$$\delta Q = T dS, \quad (1.61)$$

где $S = nS_m$ - тепловая координата системы, названная *энтропией*.

Соотношение (1.61) является одним из постулатов термодинамики, а утверждение о существовании функции состояния, энтропии, можно считать самой общей формулировкой *второго закона термодинамики* (строгое определение энтропии возможно, например, при анализе произвольного кругового процесса в термомеханической системе с использованием произвольного цикла Карно).

Выражение (1.61) постулировано для случая обратимого (квазистатического) процесса, поэтому можно записать

$$dS = \frac{\delta Q_{\text{обр.}}}{T}. \quad (1.62)$$

Уравнение (1.62) является *математическим выражением второго закона термодинамики*, а отношение $(\delta Q_{\text{обр.}}/T)$ называется *приведенной теплотой*.

Из соотношения (1.62) следует:

1. изменение энтропии в обратимом процессе равно приведенной теплоте процесса (химической реакции);
2. энтропия - функция состояния, а её изменение определяется только начальным и конечным состояниями системы

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q_{\text{обр.}}}{T}. \quad (1.63)$$

Подставляя значение δQ из выражения (I.61) в уравнение (I.30), получаем формулу

$$TdS = dU + pdV, \quad (I.64)$$

которая объединяет оба закона термодинамики для обратимых (квазистатических) процессов в случае простейших термомеханических систем.

Допустим, что система переходит из начального состояния в конечное двумя путями: обратимым (квазистатическим) и необратимым (нестатическим). По первому закону термодинамики для обратимого процесса

$$dU = \delta Q_{\text{обр}} - \delta W_{\text{обр}}, \quad \Delta U = Q_{\text{обр}} - W_{\text{обр}}; \quad (I.65)$$

и для реального необратимого процесса

$$dU = \delta Q_{\text{необр}} - \delta W_{\text{необр}}, \quad \Delta U = Q_{\text{необр}} - W_{\text{необр}}. \quad (I.66)$$

Величины ΔU и dU определяются разницей внутренней энергии системы в конечном и начальном состояниях, поэтому не зависят от пути (характера) процесса, тогда как механическая работа зависит от пути, причем

$$\delta W_{\text{обр}} > \delta W_{\text{необр}}. \quad (I.67)$$

Следовательно

$$\delta Q_{\text{обр}} > \delta Q_{\text{необр}} \text{ и } TdS > \delta Q_{\text{необр}}. \quad (I.68)$$

Объединяя уравнения (I.62) и (I.68), будем иметь для математической формулировки второго закона термодинамики

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}, \quad (I.69)$$

где знак "равенство" относится к обратимым, знак "больше" - к необратимым процессам. Для конечного процесса имеем

$$\Delta S = \int_1^2 dS = S_2 - S_1 \geq \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}. \quad (I.70)$$

В частности, для обратимого циклического процесса

$$\oint dS = \left(\oint \frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{обр}} = 0,$$

тогда как для необратимого циклического процесса справедливы такие соотношения:

$$\oint dS = 0, \quad 0 > \left(\oint \frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{необр}}.$$

Последнее так называемое *неравенство Клаузиуса* (сумма приведенных теплот для необратимого циклического процесса всегда *отрицательна*) является следствием *теоремы Карно*: коэффициент полезного действия реального необратимого цикла всегда меньше, чем у его обратимого аналога.

В современной термодинамике второй закон формулируется как закон возрастания (закон максимума) энтропии. Из уравнения (1.69) следует для процессов в изолированной системе ($\delta Q=0$; $U=\text{const}$, $V=\text{const}$)

$$(dS)_{U,V} \geq 0. \quad (1.71)$$

При протекании самопроизвольного процесса в изолированной системе энтропия возрастает, достигая максимального значения при установлении в системе равновесия.

Например, требуется установить, возможен ли самопроизвольный переход тепла от менее нагретого тела к более нагретому. Изолируем эти тела с разными температурами ($T_1 > T_2$) и определим изменение энтропии при переходе тепла от тела с меньшей температурой T_2 к телу с большей температурой T_1 . Так как отданная теплота отрицательна и $T_1 > T_2$, то изменение энтропии системы при таком процессе

$$\Delta S = -\frac{Q}{T_2} + \frac{Q}{T_1} < 0,$$

что противоречит второму закону термодинамики. Следовательно, единственным результатом любой совокупности процессов не может быть переход теплоты от менее нагретого тела к более нагретому. Так второй закон был сформулирован Клаузиусом.

На втором законе термодинамики основано определение термодинамической температурной шкалы (термодинамическая температура T - температура, отсчитываемая по термодинамической шкале температур от абсолютного нуля). Из уравнения (1.48) следует, что для любого рабочего тела (независимо от природы), совершающего цикл Карно, отношение количества теплоты Q_1 , полученного телом от теплоотдатчика, к количеству теплоты Q_2 , отданного теплоприемнику, равно отношению температуры T_1 теплоотдатчика к температуре T_2 теплоприемника:

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2}.$$

Если выбрать на температурной шкале одну реперную точку (постоянную точку), произвольно приписав ей температуру T_0 , и провести цикл Карно, причем один из резервуаров теплоты (например, теплоотдатчик) имел бы температуру T_0 , а другой (теплоприемник) - температуру T , то на основании приведенного выше соотношения можно определить любую температуру T , измерив предварительно количества теплоты Q_1 и Q_2 . Построенная таким образом температурная шкала называется термодинамической. В качестве единственной реперной точки при этом выбрана тройная точка воды (вторая реперная точка - точка абсолютного нуля).

Другой общеизвестной формулировкой второго закона термодинамики является постулат Томсона: невозможно построить периодически действующую машину, единственным результатом которой было бы ох-

лаждение резервуара (нагревателя) и совершение работы, т.е. невозможно полностью превращать тепло в работу. Действительно, в тепловой машине без холодильника тепло отводится от нагревателя только за счет совершения эквивалентного количества работы и, следовательно, её энтропия уменьшается

$$\Delta S = -\frac{Q}{T_{\text{нагр}}} < 0,$$

а это противоречит соотношению (I.71).

Тепловая машина, работающая без холодильника и на 100% превращающая теплоту в работу, названа *вечным двигателем второго рода*.

Коэффициент полезного действия тепловой машины можно рассчитать по уравнению (I.48)

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1}.$$

Равенство η единице возможно только при $T_2=0$. А так как $\eta \neq 1$, то из полученного соотношения следует, что $T_2 \neq 0$ и *абсолютный нуль недостижим*.

С учетом соотношения (I.69) объединенная запись первого и второго законов термодинамики (I.64) для термомеханической системы приобретает вид

$$TdS \geq dU + pdV. \quad (I.72)$$

В соответствии с уравнением (I.71) в изолированной системе ($\delta Q=0$; $U=\text{const}$, $V=\text{const}$) возможны лишь такие процессы, при которых $(\Delta S)_{U,V} \geq 0$.

Когда в результате необратимого (нестатического) процесса изолированная система придет в состояние равновесия при рассматриваемых условиях, то энтропия её достигнет максимально возможной величины. Таким образом, энтропия является критерием возможности и направления протекания самопроизвольного процесса в изолированной системе

$$(dS)_{U,V} \geq 0; \quad (d^2S)_{U,V} < 0.$$

2.3. Вычисление изменения энтропии

В любой системе расчет изменения энтропии возможен путем подсчета приведенных теплот только для обратимых (равновесных) процессов по уравнению (I.63). Используя выражение (I.30) для элементарной теплоты в переменных V и T (или p и T), будем иметь для моля идеального газа

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{C_V}{T} dT + \frac{p}{T} dV = \frac{C_V}{T} dT + \frac{R}{V} dV;$$

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{C_P}{T} dT - \frac{V}{T} dp = \frac{C_P}{T} dT - \frac{R}{p} dp.$$
(1.73)

Уравнения (1.73) определяют полные дифференциалы функций $S=S(V,T)$ и $S=S(p,T)$, а множители при дифференциалах переменных есть частные производные энтропии по этим переменным

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{C_V}{T}; \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{p}{T},$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{C_P}{T}; \quad \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\frac{V}{T}.$$
(1.74)

После интегрирования уравнений (1.73) в заданных пределах получим для изменения энтропии при переходе идеального газа в количестве 1 моль из одного состояния в другое

$$S_2 - S_1 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V}{T} dT + \int_{V_1}^{V_2} \frac{R}{V} dV = C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1},$$

$$S_2 - S_1 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_P}{T} dT - \int_{p_1}^{p_2} \frac{R}{p} dp = C_P \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{p_2}{p_1}.$$
(1.75)

Фиксируя величины V_1 и T_1 (или p_1 и T_1), а следовательно, и S_1 и объединяя постоянные слагаемые, получим:

$$S_2 = C_V \ln T_2 + R \ln V_2 + (S_1 - C_V \ln T_1 - R \ln V_1);$$

$$S_2 = C_P \ln T_2 - R \ln p_2 + (S_1 - C_P \ln T_1 + R \ln p_1).$$
(1.76)

Обозначив символами $S_m^{0'}$ и S_m^0 суммы в скобках (являющиеся постоянными) и опустив индекс 2, получим для величины энтропии одного моля идеального газа:

$$S_m = S_m^{0'} + C_V \ln T + R \ln V_m;$$

$$S_m = S_m^0 + C_P \ln T - R \ln p.$$
(1.77)

Здесь $S_m^{0'}$ и S_m^0 - константы интегрирования.

Для реальных газов теплоемкость является функцией температуры и уравнения (1.75) преобразуются к виду (в предположении, однако, справедливости уравнения состояния $pV=RT$):

$$S_2 - S_1 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V}{T} dT + R \ln \frac{V_2}{V_1},$$

$$S_2 - S_1 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_P}{T} dT - R \ln \frac{p_2}{p_1} \quad (I.78)$$

или для мольной энтропии

$$S_m = S_m^0 + \int \frac{C_V}{T} dT + R \ln V_m;$$

$$S_m = S_m^0 + \int \frac{C_P}{T} dT - R \ln p. \quad (I.79)$$

Уравнения (I.79) применимы к реальным газам в широком интервале температур и давлений.

Результаты расчета изменения энтропии для некоторых процессов с участием жидких и твердых веществ с использованием уравнения (I.63) проиллюстрируем конкретными примерами.

Пример 9. Фазовое превращение чистых веществ (изотермический процесс; $T = \text{const}$).

К фазовым переходам веществ относятся полиморфные превращения кристаллов и изменения агрегатного состояния: плавление (кристаллизация), испарение (конденсация) и сублимация (возгонка - переход из твердого состояния в газообразное). Фазовые переходы чистых веществ протекают при постоянной температуре T и характеризуются энтальпиями превращения $\Delta_r H$. Поэтому формула (I.63) преобразуется

$$\Delta_v S = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \frac{1}{T} \int_1^2 \delta Q = \frac{\Delta_v H}{T}.$$

Например, молярная теплота плавления бензола $\Delta_m H(C_6H_6) = 10,03 \text{ кДж/моль}$; температура плавления $5,5^\circ\text{C}$. Поэтому изменение энтропии 1 кг бензола при плавлении

$$\Delta_m S = n \frac{\Delta_m H}{T} = \frac{1000 \times 10,03}{78 \times 278,65} = 0,461 \text{ кДж/К}.$$

Пример 10. Нагревание вещества при постоянном давлении (изобарный процесс; $p = \text{const}$).

Из второго уравнения (I.73) получаем:

$$S_2 - S_1 = \Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_P}{T} dT.$$

Найдем изменение энтропии одного грамм-атома алюминия при нагревании от 25 до 600°C . Истинная теплоемкость алюминия определяется уравнением:

$$C_p = 20,67 + 12,38 \times 10^{-3} T, \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)}.$$

Изменение энтропии составит:

$$\Delta S = \int_{298}^{873} \frac{C_p}{T} dT = 20,67 \ln \frac{873}{298} + 12,38 \cdot 10^{-3} (873 - 298) = 29,34 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{K}}.$$

Пример 11. Смешение двух идеальных газов при неизменных давлении и температуре.

В смеси идеальных газов компоненты ведут себя независимо друг от друга, тем не менее энтропия равновесных смесей идеальных газов не является аддитивной функцией состава: $S_{\text{см}} = n_1 S_{m1} + n_2 S_{m2} + \Delta S$.

При смешении двух газов, количества которых n_1 и n_2 моль при постоянных температуре T и общем давлении p , каждый газ изменяет свой объём от первоначального до объёма смеси, равного сумме объёмов смешиваемых газов V_1 и V_2 . Изменение энтропии при смешении является суммой изменений энтропии каждого газа при их изотермическом расширении. В соответствии с уравнением (1.75) это изменение:

$$\Delta S = n_1 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} + n_2 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2}.$$

Рассчитаем изменение энтропии при смешении двух молей азота и одного моля водорода при постоянных T и p . Так как объёмы азота, водорода и смеси находятся в отношении $V_1:V_2:(V_1+V_2)=2:1:3$, то изменение энтропии составит:

$$\Delta S = 2R \ln \frac{3}{2} + R \ln \frac{3}{1} = 8,314(2 \ln \frac{3}{2} + \ln 3) = 15,88 \text{ Дж/К}.$$

Пример 12. Переход переохлажденной жидкости в твердое состояние (неравновесный процесс).

Рассчитаем изменение энтропии и приведенную теплоту при неравновесном процессе - переходе в лед одного моля жидкой воды, переохлажденной до -5°C . Теплоёмкость жидкой воды и льда составляют 75,6 и 36,4 Дж/(моль·К) соответственно, а теплота плавления льда при 0°C $\Delta_m H = 6010$ Дж/моль. Давления насыщенных паров воды и льда при -5°C составляют 420,66 и 400,93 Па соответственно.

Изменение энтропии может быть вычислено как сумма приведенных теплот по какому-либо равновесному пути между этими состояниями. Расчет можно провести для двух равновесных превращений.

I. Жидкая вода нагревается от -5°C до 0°C (1), затем обратимо затвердевает при 0°C (2), и, наконец, лед охлаждается до -5°C (3). Изменение энтропии для трех этапов этого пути вычисляют следующим образом:

$$(1) \quad \Delta S_1^I = C_{p,ж} \ln \frac{T_2}{T_1} = 75,6 \ln \frac{273,2}{268,2} = 1,396 \text{ Дж / (моль} \cdot \text{К)};$$

$$(2) \quad \Delta_m S_2^I = -\frac{\Delta_m H}{T_m} = -\frac{6010}{273,2} = -21,998 \text{ Дж / (моль} \cdot \text{К)};$$

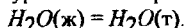
$$(3) \quad \Delta S_3^I = C_{p,л} \ln \frac{T_1}{T_2} = 36,4 \ln \frac{268,2}{273,2} = -0,672 \text{ Дж / (моль} \cdot \text{К)}.$$

Суммарное изменение энтропии составит

$$\Delta_b S^I = \Delta S_1^I + \Delta_m S_2^I + \Delta S_3^I = -21,274 \text{ Дж / (моль} \cdot \text{К)}.$$

II. Жидкая вода испаряется обратимо с образованием своего насыщенного пара с давлением $p_1=420,66$ Па при -5°C (1). Затем водяной пар изотермически расширяется, пока давление не станет $p_2=400,93$ Па (2). Наконец, пар конденсируется в лед при -5°C (3).

Вычислим сначала необходимую для расчета теплоту кристаллизации воды при температуре -5°C по уравнению Кирхгофа для процесса:



$$\Delta_{kr}H_{268,2} = \Delta_{kr}H_{273,2} + \int_{273,2}^{268,2} (C_{p,лв} - C_{p,ж})dT = -6010 - 39,2 \cdot (-5) = -5814 \text{ Дж / (моль} \cdot \text{K)}.$$

Теперь вычислим изменение энтропии:

$$(1) \quad \Delta_v S_1^II = \frac{\Delta_v H}{T_v} = \frac{\Delta_v H}{268,2};$$

$$(2) \quad \Delta S_2^II = -R \ln \frac{p_2}{p_1} = 8,314 \ln \frac{420,66}{400,93} = 0,399 \text{ Дж / (моль} \cdot \text{K)},$$

$$(3) \quad \Delta_s S_3^II = -\frac{\Delta_s H}{T_s} = -\frac{\Delta_s H}{268,2}.$$

Суммируя, получаем:

$$\Delta S = \Delta_v S_1^II + \Delta S_2^II + \Delta_s S_3^II = \frac{\Delta_v H - \Delta_s H}{T_{kr}} + 0,399 \text{ Дж / (моль} \cdot \text{K)}.$$

Так как $\Delta_v H - \Delta_s H = \Delta H_{kr} = -5814 \text{ Дж / (моль} \cdot \text{K)}$, то

$$\Delta_{tr} S^II = -\frac{5814}{268,2} + 0,399 = -21,279 \text{ Дж / (моль} \cdot \text{K)}.$$

Величины $\Delta_{tr} S$, найденные для одного процесса, проведенного различными путями, равны (небольшая разница обусловлена неточностью расчетов). Этого следовало ожидать, поскольку энтропия является функцией состояния.

Приведенная теплота, отданная водой в необратимом процессе затвердевания её при -5°C , определяется так:

$$\frac{Q}{T} = \frac{\Delta_{kr} H}{T} = -\frac{5814}{268,2} = -21,678 \text{ Дж / (моль} \cdot \text{K)}.$$

Сравнение величин $\Delta_{tr} S$ и Q/T показывает $\Delta_{tr} S > Q/T$, что соответствует уравнению (1.68).

2.4. Постулат Планка. Абсолютные значения энтропии

Для однозначной характеристики состояния термодинамической системы нужно знать абсолютные значения всех её параметров, в том числе и энтропии. Вычислить абсолютное значение энтропии можно из второго закона термодинамики для обратимых процессов

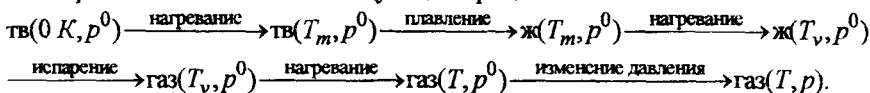
$$S_T = \int \frac{\delta Q}{T} + const = \int \frac{C_p}{T} dT + const,$$

если определить постоянную интегрирования (например, значение S_0 при 0K). Такую возможность дает утверждение, называемое *постулатом Планка*: энтропия индивидуального кристаллического вещества при абсолютном нуле равна нулю.

Таким образом, абсолютное значение энтропии можно вычислить по формуле:

$$\int_{S_0}^{S_T} dS = S_T = \int_0^T \frac{\delta Q}{T} = \int_0^T \frac{C_p}{T} dT. \quad (1.80)$$

В качестве примера определим при температуре T и давлении p абсолютное значение энтропии моля идеального газа, получающегося при нагревании кристаллического вещества от $0K$ и $p^0 = 1 \text{ атм}$ ($1,01325 \cdot 10^5 \text{ Па}$), если при этом имеют место следующие процессы:



В этом случае интеграл (1.80) представляет собой сумму изменений энтропии на каждой стадии:

$$S_T = \int_0^{T_m} \frac{C_{p,\text{тв}}}{T} dT + \frac{\Delta_m H}{T_m} + \int_{T_m}^{T_v} \frac{C_{p,\text{ж}}}{T} dT + \frac{\Delta_v H}{T_v} + \int_{T_v}^T \frac{C_{p,\text{газ}}}{T} dT - R \ln p.$$

Здесь $\Delta_m H$, $\Delta_v H$ - молярные энтальпии фазовых переходов, C_p - молярные теплоемкости вещества в различных агрегатных состояниях.

В термодинамических таблицах приведены численные значения молярной энтропии чистых веществ в стандартном состоянии S_{298}^0 . Поэтому в практических расчетах вместо формулы (1.80) используют уравнение

$$S_T^0 = S_{298}^0 + \int_{298}^T \frac{C_p}{T} dT,$$

при вычислении интеграла которого учитываются все фазовые превращения вещества в интервале температур от 298 до T .

2.5. Характеристические функции.

Термодинамические потенциалы

Математический аппарат термодинамики основан на использовании фундаментального уравнения (1.64)

$$dU = TdS - pdV. \quad (1.81)$$

Из приведенного соотношения следует, внутренняя энергия (одно из свойств системы) является явной функцией независимых переменных S и V . Используя свойства полного дифференциала, из уравнения (1.81) получаем

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = T \text{ и } - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S = p. \quad (1.82)$$

Таким образом, с помощью производных от внутренней энергии можно выразить термодинамические свойства системы T и p . Из соотношения (1.82) вытекает, что температура является мерой возрастания внутренней энергии системы с увеличением энтропии при $V=\text{const}$, а давление - мерой убыли внутренней энергии с увеличением объема системы при $S=\text{const}$. Такие функции состояния системы, посредством которых и производных их

по соответствующим параметрам могут быть выражены в явном виде все термодинамические свойства системы, называются *характеристическими функциями*. Согласно определению характеристических функций к ним необходимо относить внутреннюю энергию при условии, что в качестве независимых переменных приняты V и S .

Аналогичные рассуждения с учетом формул

$$H = U + pV, dU = dH - pdV - Vdp$$

позволяют получить из уравнения (1.81) следующие соотношения:

$$dH = TdS + Vdp, \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_p = T, \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_S = V. \quad (1.83)$$

Отсюда следует, что энтальпия будет явной функцией независимых переменных S и p , то есть является характеристической функцией, а её производные определяют такие свойства системы, как температуру и объём системы. Так как энтропию непосредственно измерить нельзя, то внутренняя энергия и энтальпия как характеристические функции редко используются в термодинамике для решения практических задач.

При термодинамическом анализе реальных процессов применяют другие функции, определяемые через внутреннюю энергию, энтальпию и энтропию. Введение таких термодинамических функций состояния системы основано на *правиле Лагранжа*: любая комбинация функций состояния есть новая функция состояния.

Введем величину

$$U - TS = A. \quad (1.84)$$

Функция $A = U - TS$ называется *энергией Гельмгольца*. Так как U и S являются экстенсивными свойствами системы, то и энергия Гельмгольца при постоянной температуре будет также экстенсивным свойством системы.

Дифференцируя уравнение (1.84), получаем

$$dA = dU - TdS - SdT.$$

Подставляя dU из формулы (1.81), после сокращения подобных членов будем иметь

$$dA = -SdT - pdV. \quad (1.85)$$

Таким образом, энергия Гельмгольца - явная и характеристическая функция независимых переменных T и V . Частные производные энергии Гельмгольца

$$\left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_V = -S, \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_T = -p \quad (1.86)$$

являются отрицательными величинами (S и p всегда положительны). Из соотношений (1.86) следует, что энтропия является мерой убыли энергии Гельмгольца с увеличением температуры при $V = \text{const}$, а давление - мерой её убыли с увеличением объема при $T = \text{const}$.

Введем еще одну величину

$$G = U - TS + pV = A + pV = H - TS. \quad (1.87)$$

Функция G является функцией состояния системы и называется *энергией Гиббса*. Энергия Гиббса при постоянных p и T является экстенсивным свойством системы.

Продифференцируем выражение $G = A + pV$:

$$dG = dA + pdV + Vdp.$$

Подставляя dA из (I.85), получаем

$$dG = -SdT + Vdp. \quad (\text{I.88})$$

Откуда следует, что энергия Гиббса - явная и характеристическая функция переменных p и T . Так как dG - полный дифференциал, то

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V \text{ и } \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S. \quad (\text{I.89})$$

Таким образом, объем системы служит мерой возрастания энергии Гиббса с увеличением давления при $T=\text{const}$, а энтропия - мерой убыли энергии Гиббса с ростом температуры при $p=\text{const}$.

Если при протекании термодинамического процесса в системе кроме работы расширения ($\delta W = pdV$) совершаются и другие виды работы ($\delta W'$ - элементарная полезная работа), то соотношения для характеристических функций примут вид

$$dU = TdS - pdV - \delta W',$$

$$dH = TdS + Vdp - \delta W',$$

$$dA = -SdT - pdV - \delta W',$$

$$dG = -SdT + Vdp - \delta W'.$$

Следовательно, в зависимости от условий протекания квазистатического процесса максимальная полезная работа (W') будет равна убыли термодинамических функций U , H , A и G :

$$W' = -(\Delta U)_{S,V}; \quad W' = -(\Delta H)_{S,p};$$

$$W' = -(\Delta A)_{V,T}; \quad W' = -(\Delta G)_{p,T}.$$

По аналогии с механикой, где работа равна уменьшению потенциала, характеристические функции $U=U(S,V)$; $H=H(S,p)$; $A=A(V,T)$ и $G=G(p,T)$ также называются *термодинамическими потенциалами*.

Исходя из рассмотренных свойств характеристических функций (U , H , A , G), внутреннюю энергию можно назвать изохорно-изоэнтروпийным потенциалом, энтальпию - изобарно-изоэнтропийным, энергию Гельмгольца - изохорно-изотермическим и энергию Гиббса - изобарно-изотермическим потенциалом. Если в изолированной системе о направленности самопроизвольного процесса и равновесии судят по изменению энтропии системы (см. 2.2), то в закрытых системах такой характеристикой является величина полезной работы W' . При протекании любого самопроизвольного процесса система будет производить работу ($W' > 0$). Например, для химической реакции максимальную полезную работу можно получить, если ее

провести квазистатическим путем в гальваническом элементе при постоянных p и T . Таким образом, условием самопроизвольного процесса в закрытой системе будет служить неравенство $W' > 0$.

Максимальная полезная работа приобретает свойства функции состояния при следующих условиях протекания процесса:

$$S = \text{const}, V = \text{const}, dW' = -(dU)_{V,S}, W' = -(\Delta U)_{V,S},$$

$$S = \text{const}, p = \text{const}, dW' = -(dH)_{p,S}, W' = -(\Delta H)_{p,S},$$

$$T = \text{const}, V = \text{const}, dW' = -(dA)_{V,T}, W' = -(\Delta A)_{V,T},$$

$$T = \text{const}, p = \text{const}, dW' = -(dG)_{p,T}, W' = -(\Delta G)_{p,T}.$$

Следовательно, при самопроизвольном протекании любого физико-химического или химического процесса в закрытой системе термодинамические потенциалы при постоянстве соответствующих параметров системы должны уменьшаться. При достижении равновесия в системе термодинамические потенциалы при соответствующих параметрах достигают минимальной величины. Тогда критериями равновесия в системе будут соотношения:

$$(dU)_{S,V} = 0, (dH)_{S,p} = 0, (dA)_{V,T} = 0, (dG)_{p,T} = 0,$$

$$(d^2U)_{S,V} > 0, (d^2H)_{S,p} > 0, (d^2A)_{V,T} > 0, (d^2G)_{p,T} > 0,$$

Поскольку большинство технологических процессов производства и эксплуатации материалов протекают в изобарно-изотермических условиях, то вопрос о возможности самопроизвольного процесса в закрытых системах решается на основании изменения энергии Гиббса. Самопроизвольный процесс будет возможен, если

$$(\Delta G)_{p,T} < 0, \quad (I.90)$$

а критерием равновесия в закрытой системе будет

$$(dG)_{p,T} = 0, \quad (I.91)$$

Пример 13. Определить H , U , A и C_p через энергию Гиббса и её естественные переменные p и T .

На основании соотношений (I.87) и (I.89) имеем

$$H = G + TS = G - T(\partial G / \partial T)_p. \quad (I.92)$$

Используя связь H и U и определение теплоемкости [см. уравнения (I.26) и (I.28)], а также уравнения (I.84) и (I.87), найдем

$$U = H - pV = G - T(\partial G / \partial T)_p - p(\partial G / \partial p)_T; \quad (I.93)$$

$$A = G - pV = G - p(\partial G / \partial p)_T; \quad (I.94)$$

$$C_p = (\partial H / \partial T)_p = -T(\partial^2 G / \partial T^2)_p. \quad (I.95)$$

2.6. Зависимость энергий Гиббса и Гельмгольца от температуры

Изменение энергии Гиббса при изменении её естественных переменных на единицу определяется частными производными этого термодинамического потенциала по этим переменным

$$(\partial G / \partial p)_T = V, \quad (\partial G / \partial T)_p = -S.$$

Объём и энтропия системы при любой температуре и любом давлении положительны. Поэтому частная производная энергии Гиббса по давлению при $T=\text{const}$ положительна, а по температуре при $p=\text{const}$ - отрицательна. Следовательно, энергия Гиббса с повышением давления при $T=\text{const}$ увеличивается, с возрастанием температуры при $p=\text{const}$ - убывает.

Для получения зависимости G от температуры воспользуемся дифференциальным соотношением (1.92)

$$G = H + T(\partial G / \partial T)_p.$$

Приведем это уравнение к виду

$$-\frac{G}{T^2} + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -\frac{H}{T^2}.$$

Левая часть последнего соотношения представляет производную от отношения G/T по температуре

$$\left[\frac{\partial (G/T)}{\partial T} \right]_p = -\frac{H}{T^2}. \quad (1.96)$$

Например, при изобарном ($p=1 \text{ атм}$) проведении химической реакции изменение $\Delta_r G^0$ при изменении температуры в соответствии с формулой (1.96) можно рассчитать по уравнению

$$\frac{d(\Delta_r G_T^0 / T)}{dT} = -\frac{\Delta_r H_T^0}{T^2}. \quad (1.97)$$

Аналогичные уравнения характеризуют температурные зависимости энергии Гельмгольца и изменение этой энергии при изохорном проведении химической реакции

$$\left[\frac{\partial (A/T)}{\partial T} \right]_V = -\frac{U}{T^2}, \quad \frac{d(\Delta_r A_T^0 / T)}{dT} = -\frac{\Delta_r U_T^0}{T^2}. \quad (1.98)$$

Соотношения (1.96), (1.97) и (1.98) называются *уравнениями Гиббса-Гельмгольца*.

Интегральная зависимость $\Delta_r G_T^0 = f(T)$ получается после разделения переменных в уравнении (1.97) и интегрирования

$$\int d \left(\frac{\Delta_r G_T^0}{T} \right) = - \int \frac{\Delta_r H_T^0}{T^2} dT + J,$$

$$\Delta_r G_T^0 = -T \int \frac{\Delta_r H_T^0}{T^2} dT + JT, \quad (I.99)$$

где J - постоянная интегрирования.

Для вычисления интеграла воспользуемся температурной зависимостью изменения энтальпии реакции по уравнению Кирхгофа

$$\Delta_r H_T^0 = \Delta_r H_0^0 + \int \Delta_r C_p dT, \quad (I.100)$$

$$\text{где } \Delta_r C_p = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + \frac{\Delta c'}{T^2}. \quad (I.101)$$

После подстановки соотношения (I.100) в формулу (I.99) будем иметь

$$\Delta_r G_T^0 = \Delta_r H_0^0 - T \int \frac{dT}{T^2} \int \Delta_r C_p dT + JT. \quad (I.102)$$

С учетом уравнения (I.101) окончательно получим

$$\Delta_r G_T^0 = \Delta_r H_0^0 - \Delta aT \ln T - \frac{\Delta b}{2} T^2 - \frac{\Delta c}{6} T^3 - \frac{\Delta c'}{2T} + JT. \quad (I.103)$$

Уравнение (I.103) позволяет вычислить $\Delta_r G_T^0$ химической реакции при любой температуре, если известны значения $C_{p,i}$, $\Delta_r H_0^0$ и $\Delta_r G_{T_1}^0$ при температуре T_1 для определения J .

Пример 14. Вывести уравнение температурной зависимости $\Delta_r G_T^0$ для реакции $C(\text{гр}) + CO_2 = 2CO$ по данным, приведенным в таблице. Экспериментально найденное значение $\Delta_r G_{1000}^0$ этой реакции составляет -5560 Дж.

Вещество	$\Delta_f H_{298}^0$, кДж/моль	Коэффициенты уравнения $C_p = f(T)$, Дж/(моль·К)		
		a	$b \cdot 10^3$	$c' \cdot 10^{-5}$
$C(\text{графит})$	0	16,86	4,77	-8,54
$CO_2(\text{газ})$	-393,51	44,14	9,04	-8,54
$CO(\text{газ})$	-110,53	28,41	4,10	-0,46

Для получения зависимости $\Delta_r G_T^0 = f(T)$ используем уравнение (I.99). Температурную зависимость энтальпии определим по уравнению Кирхгофа, для чего по данным таблицы рассчитаем ΔC_p :

$$\Delta C_p = -4,18 - 5,61 \cdot 10^{-3} T + 16,16 \cdot 10^5 / T^2, \text{ Дж/К.}$$

Тогда

$$\Delta_r H_T^0 = \Delta_r H_0^0 + \int \Delta C_p dT = \Delta H_0^0 + \int (-4,18 - 5,61 \cdot 10^{-3} T + 16,16 \cdot 10^5 / T^2) dT;$$

$$\Delta_r H_T^0 = \Delta_r H_0^0 - 4,18T - 2,805 \cdot 10^{-3} T^2 - 16,16 \cdot 10^5 / T. \quad (*)$$

Значение $\Delta_r H_0^0$ найдем из стандартных условий: $T=298,15 \text{ К}$ и $\Delta_f H_{298}^0$. Стандартную энтальпию определим по энтальпиям образования веществ, участвующих в реакции (см. таблицу):

$$\Delta_r H_{298}^0 = 2\Delta_f H_{298}^0(CO) - \Delta_f H_{298}^0(C) - \Delta_f H_{298}^0(CO_2) = 172450 \text{ Дж.}$$

Подставив в уравнение (*) температуру 298,15 К и найденное значение $\Delta_r H_{298}^0$, получим $\Delta_r H_0^0 = 179368 \text{ Дж}$. Тогда

$$\Delta_r H_T^0 = 179368 - 4,18T - 2,805 \cdot 10^{-3} T^2 - 16,16 \cdot 10^5 / T. \quad (**)$$

Полученную зависимость (**) подставляем в уравнение (I.99) и интегрируем:

$$\begin{aligned} \Delta_r G_T^0 &= -T \int \frac{179368 - 4,18T - 2,805 \cdot 10^{-3} T^2 - 16,16 \cdot 10^5 / T}{T^2} dT + JT = \\ &= 179368 + 4,18T \ln T + 2,805 \cdot 10^{-3} T^2 - \frac{8,08 \cdot 10^5}{T} + JT. \end{aligned}$$

Постоянную интегрирования J найдем из условия: $T=1000 \text{ К}$ и $\Delta G_{1000}^0 = -5560 \text{ Дж}$. Тогда $J = -215,799$ и окончательно получаем:

$$\Delta_r G_T^0 = 179368 + 4,18T \ln T + 2,805 \cdot 10^{-3} T^2 - \frac{8,08 \cdot 10^5}{T} - 215,799T, \text{ Дж}.$$

2.7. Фазовые равновесия однокомпонентных систем

В однокомпонентной системе фазами являются различные агрегатные состояния вещества и его полиморфные модификации. Переходы вещества из одной фазы в другую называются *фазовыми переходами* (превращениями). Для однокомпонентной системы - это *агрегатные* (плавление или кристаллизация, возгонка - испарение твердого тела, называемая также сублимацией, испарение жидкости или конденсация паров) и *полиморфные превращения*. Такие превращения протекают в изобарно-изотермических условиях и характеризуются изменением термодинамических свойств $\Delta_x V$, $\Delta_x C_p$, $\Delta_x H$, $\Delta_x S$, $\Delta_x G$, где $x=m$ (плавление), v (испарение), s (сублимация), tr (полиморфное превращение).

Графическое представление зависимости между параметрами состояния p и T при фазовых переходах вещества называется фазовой диаграммой или диаграммой состояния однокомпонентной системы. На рис. I.9 приведена диаграмма состояния воды. Кривые OA , OC и OK делят всё поле диаграммы на области, характеризующие параметры (давление и температуру) устойчивого существования одной фазы - твердой, жидкой или газообразной. Кривая OC (кривая таяния льда) характеризует состояния равновесия твердой и жидкой фаз. Каждая точка

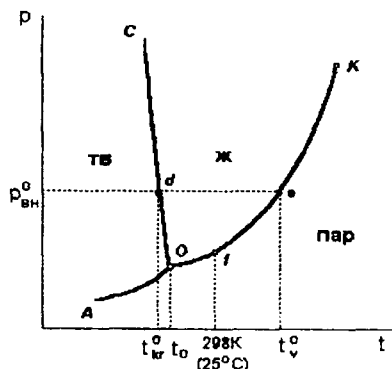
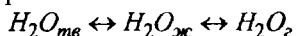


Рис. I.9. Диаграмма состояния воды
 $p_0 = 609 \text{ Па}$ ($0,006 \text{ атм}$), $t_0 = 0,01^\circ \text{C}$
 $p_K = 2,21 \cdot 10^7 \text{ Па}$ (218 атм), $t_K = 374^\circ \text{C}$
 $p_{ок}^0 = 1,01325 \cdot 10^5 \text{ Па}$ (1 атм),
 $t_m^0 = t_{кр}^0 = 0^\circ \text{C}$, $t_v^0 = 100^\circ \text{C}$
 $p_f = p_{25^\circ \text{C}} = 23,7 \text{ мм рт. ст.}$
 $p_e = p_{100^\circ \text{C}} = 760 \text{ мм рт. ст.}$

этой кривой определяет температуру таяния льда при данном давлении. Кривая OK (кривая давления пара) характеризует состояния равновесия жидкой и газообразной фаз и выражает зависимость температуры кипения воды от давления. На графике показано, как определяется нормальная температура замерзания (кристаллизации) и нормальная температура кипения (испарения) вещества при давлении $p_{\text{вн}}^0$, равном $1,01325 \cdot 10^5 \text{ Па}$ (1 атм), а также координаты других характерных точек. Кривая OA - это кривая сублимации (возгонки), то есть перехода вещества из кристаллического состояния непосредственно (без плавления) в газообразное.

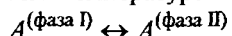
Точка O , в которой пересекаются все кривые называется *тройной точкой* воды. Эта точка определяет параметры, при которых реализуется трехфазное равновесие



Тройная точка в отличие от точек кипения и плавления характеризуется единственным значением температуры. Температура эта не может зависеть от давления, так как и давление в тройной точке тоже имеет единственное значение. Из этих соображений температура тройной точки выбрана в качестве реперной при построении термодинамической шкалы температур (а не точка кипения, как при построении шкалы *Цельсия*, или не точка плавления, как в температурной шкале *Реомюра*).

Тройной точке воды соответствует температура $T=273,16\text{K}$ и давление $p=609 \text{ Па}$. Исходя из того, что нижним пределом шкалы является абсолютный нуль, *Кельвин* определяется как $1/273,16$ температурного интервала между тройной точкой воды и OK .

Рассмотрим равновесный переход чистого вещества в количестве 1 моль из одной фазы в другую при постоянных давлении и температуре



Наиболее простой и понятной иллюстрацией такого процесса является испарение жидкости (см. рис. 1.10). Давление пара $p_{\text{факт}}$ над жидкостью в открытом сосуде из-за его уноса меньше давления насыщенного пара p , поэтому

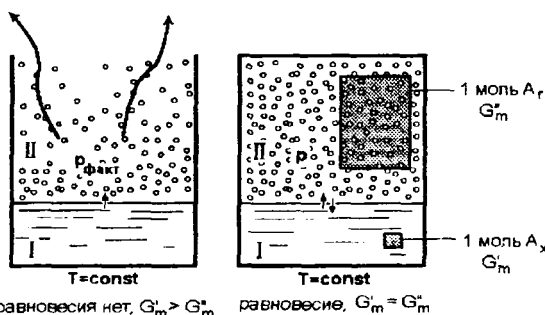


Рис. 1.10. Процесс испарения жидкого вещества

$$G''_m(p_{\text{факт}}, T) < G'_m$$

и протекает самопроизвольный процесс испарения, $dG < 0$. Если же жидкость поместить в герметический сосуд, то при неизменной температуре

давление пара установится таким, что молярные энергии Гиббса вещества в обеих фазах будут равны

$$G'_m(p, T) = G''_m(p, T) \quad (I.104)$$

и переход вещества из одной фазы в другую и обратно не приводит к изменению энергии Гиббса системы

$$dG = 0. \quad (I.105)$$

Равенства (I.104) и (I.105) и являются условиями динамического фазового равновесия. Если, например, температуру T равновесной системы изменить на бесконечно малую величину, то при новой температуре $T+dT$ давление насыщенного пара примет такое значение $p+dp$, при котором

$$G'_m(p+dp, T+dT) = G''_m(p+dp, T+dT)$$

или

$$G'_m(p, T) + dG'_m = G''_m(p, T) + dG''_m. \quad (I.106)$$

Из уравнений (I.104) и (I.106) следует, что условием сохранения равновесия является равенство

$$dG'_m = dG''_m,$$

из которого можно установить соотношение dp/dT , имеющее в рассматриваемом примере простой физический смысл: это изменение давления насыщенного пара жидкости при изменении её температуры на один градус. Используя зависимость G от давления и температуры (I.87), получим:

$$-S_1dT + V_1dp = -S_2dT + V_2dp$$

или

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S_2 - S_1}{V_2 - V_1} = \frac{\Delta_{tr}S}{\Delta_{tr}V}. \quad (I.107)$$

Здесь S_i и V_i - молярные энтропия и объём данного вещества в i -ой фазе, а $\Delta_{tr}S$ и $\Delta_{tr}V$ - изменение этих величин при переходе вещества из одной фазы в другую. Соотношение (I.107) называется уравнением Клаузиуса-Клапейрона и устанавливает связь между параметрами системы при фазовом равновесии. Используя соотношение для расчета изменения энтропии при фазовых превращениях (см. пример 9)

$$\Delta_{tr}S = \frac{\Delta_{tr}H}{T_{tr}},$$

будем иметь

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{tr}H}{T_{tr} \cdot \Delta_{tr}V}, \quad (I.108)$$

где $\Delta_{tr}H$ - изменение энтальпии, а T_{tr} - температура фазового перехода.

Рассмотрим применение уравнения Клаузиуса-Клапейрона (I.108) для анализа агрегатных превращений.

Испарение. В этом случае уравнение Клаузиуса-Клапейрона следует рассматривать как зависимость от температуры давления насыщенного пара над жидкостью. При этом

$$\Delta_v S = S_{\text{пар}} - S_{\text{ж}} = \Delta_v H / T_v = \lambda / T_v,$$

$$\Delta_v V = V_{\text{пар}} - V_{\text{ж}} \approx V_{\text{пар}}, \text{ так как } V_{\text{пар}} \gg V_{\text{ж}}.$$

Здесь $\Delta_v H = \lambda$ – молярная энтальпия испарения. Подставив значения $\Delta_v S$ и $\Delta_v V$ из приведенных соотношений в уравнение (I.108), получим:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\lambda}{T_v \cdot V_{\text{пар}}}. \quad (\text{I.109})$$

Заменяя объём по уравнению состояния идеального газа $V_{\text{пар}} = RT/p$ получим

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\lambda}{RT^2}. \quad (\text{I.110})$$

Энтальпия испарения (как всякий тепловой эффект) зависит от температуры. Эта зависимость определяется законом Кирхгофа:

$$\lambda = \lambda_0 + \int \Delta C_p dT. \quad (\text{I.111})$$

Здесь $\Delta C_p = C_{p(\text{пар})} - C_{p(\text{ж})}$ – изменение молярной теплоемкости вещества при испарении. Подставив уравнение (I.111) в формулу (I.110) и проинтегрировав, получим:

$$\ln p = -\frac{\lambda_0}{RT} + \frac{1}{R} \int \frac{dT}{T^2} \int \Delta C_p dT + j. \quad (\text{I.112})$$

Чтобы воспользоваться этим уравнением для конкретных расчетов, необходимо:

- 1) установить зависимость теплоемкости от температуры;
- 2) определить значение λ_0 , а для этого знать хотя бы при одной температуре значение энтальпии испарения;
- 3) определить постоянную j по известному значению давления насыщенного пара при какой-либо температуре.

В небольшом интервале температур можно считать $\lambda = \text{const}$. Тогда

$$\ln p = -\frac{\lambda}{RT} + i, \quad p = C \cdot \exp\left(-\frac{\lambda}{RT}\right). \quad (\text{I.113})$$

На рис. I.9 зависимость давления насыщенного пара жидкости (воды) от температуры, определяемая уравнением (I.113), представлена кривой *ОК*. Координаты каждой точки этой кривой определяют параметры равновесного сосуществования жидкой воды и её паров. При любых других значениях параметров системы устойчивой является только одна фаза.

Кривая давления насыщенного пара жидкости ограничена в области низких температур точкой *О*, отвечающей температуре затвердевания (кристаллизации) жидкости ($\approx 0,01^\circ\text{C}$), а в области высоких температур – критической точкой *К*. При температуре и давлении, отвечающих этой точке, плотность пара и жидкости выравниваются и система становится однофазной. Всякая жидкость закипает при нагревании при такой температуре,

когда давление насыщенного пара станет равной внешнему давлению любых газов над жидкостью. Поэтому кривую *ОК* можно рассматривать как зависимость температуры кипения жидкости от внешнего давления.

Плавление. При термодинамическом анализе равновесия плавление - кристаллизация

$$A_{\text{тв}} \leftrightarrow A_{\text{ж}}$$

уравнение Клаузиуса-Клапейрона удобно записать в форме зависимости температуры плавления от внешнего давления

$$\frac{dT}{dp} = \frac{\Delta_m V}{\Delta_m S}.$$

При этом

$$\Delta_m S = S_{\text{ж}} - S_{\text{тв}} = \frac{\Delta_m H}{T_m} = \frac{\rho}{T_m}, \quad \Delta_m V = V_{\text{ж}} - V_{\text{тв}},$$

где $\Delta_m H = \rho$ - молярная энтальпия плавления, а T_m - температура плавления. Молярные объёмы жидкости и твердого тела соизмеримы, поэтому

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T_m \cdot \Delta_m V}{\rho}. \quad (\text{I.114})$$

Чаще всего $\Delta_m V > 0$ - вещество плавится с увеличением объёма. В этом случае $dT/dp > 0$, то есть с ростом давления температура плавления увеличивается. Для некоторых веществ (вода, висмут, галлий и др.) $\Delta_m V < 0$, то есть $dT/dp < 0$ - с ростом давления температура плавления понижается ("кривая" *ОС* на рис. I.9). Для получения зависимости температуры плавления от давления в явном виде можно взять определенный интеграл

$$\int_{T_m^0}^{T_m^{(p)}} dT \approx \frac{T_m^0 \Delta_m V}{\rho} \int_{p^0=1}^p dp \quad (\text{I.115})$$

или

$$T_m^{(p)} = T_m^0 + \frac{T_m^0 \Delta_m V (p - 1)}{\rho}, \quad (\text{I.116})$$

Возгонка. Как и в случае испарения можно допустить

$$\Delta_s V = V_{\text{пар}} - V_{\text{тв}} \approx V_{\text{пар}}, \quad V_{\text{пар}} \gg V_{\text{тв}}.$$

При этом уравнение Клаузиуса-Клапейрона примет вид

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\sigma}{RT^2}, \quad (\text{I.117})$$

где σ - молярная энтальпия сублимации. Поэтому давление насыщенного пара над твердым телом будет описываться уравнениями, подобными соотношениям (I.112) и (I.113). На фазовой диаграмме состояния (см. рис. I.9) кривая температурной зависимости давлений насыщенного пара над твердым телом располагается в области температур ниже T_0 (кривая *АО* на рис. I.9). Согласно закону Гесса $\sigma = \lambda + \rho$, поэтому около точки *О* равнове-

ное давление пара над твердым телом хотя и меньше, чем упругость пара жидкости, но растёт с повышением температуры сильнее.

3. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

3.1. Термодинамические функции идеального газа.

Химический потенциал компонента газовой смеси

Из соотношений (I.24) и (I.77) следует, что внутренняя энергия, энтальпия и энтропия 1 моль идеального газа выражаются уравнениями:

$$U_m = U_{0m} + C_V T, \quad (I.118)$$

$$H_m = H_{0m} + C_p T,$$

$$S_m = S_m^0 + C_V \ln T + R \ln V_m, \quad (I.119)$$

$$S_m = S_m^0 + C_p \ln T - R \ln p,$$

где U_{0m}, H_{0m}, S_m^0 и S_m^0 – постоянные интегрирования, V_m – молярный объём. Подставив выражения (I.118) и (I.119) в уравнение для энергии Гельмгольца, получим:

$$A_m = U_m - TS_m = A_m^0 - RT \ln V_m. \quad (I.120)$$

Здесь $A_m^0 = U_{0m} + C_V T - S_m^0 T - C_V T \ln T = A_m^0(T)$ – величина, зависящая только от температуры.

Для n моль газа

$$A = A^0 - nRT \ln V_m. \quad (I.121)$$

Энергия Гиббса

$$G_m = H_m - TS_m.$$

с учетом формул (I.118) и (I.119) будет определяться соотношением

$$G_m = G_m^0 + RT \ln p, \quad (I.122)$$

где $G_m^0 = H_{0m} + C_p T - S_m^0 T - C_p T \ln T$ – энергия Гиббса 1 моль идеального газа при стандартном давлении 1 атм, зависящая только от температуры

$$G_m^0 = G_m^0(T).$$

Для n моль газа

$$G = G^0 + nRT \ln p. \quad (I.123)$$

При вычислении энергии Гиббса смеси идеальных газов по уравнению (I.87) необходимо найти зависимость внутренней энергии U , произведения pV и энтропии S от состава смеси.

Допустим, что равновесная газовая смесь содержит k индивидуальных веществ, и все они находятся в идеальном газовом состоянии. В смеси

идеальных газов внутренняя энергия и энтальпия системы являются аддитивными функциями состава. По уравнениям (I.118) зависимость внутренней энергии и энтальпии 1 моль i -го компонента идеального газа от температуры представим в виде

$$U_{m,i} = U_{0m,i} + C_{V,i}T, \quad H_{m,i} = H_{0m,i} + C_{p,i}T. \quad (\text{I.124})$$

Поскольку смешение идеальных газов происходит без теплового эффекта ($\Delta U_{\text{см}} = 0, \Delta H_{\text{см}} = 0$), то внутренняя энергия и энтальпия газовой смеси

$$\begin{aligned} U &= \sum_1^k n_i U_{m,i} = \sum_1^k n_i (U_{0m,i} + C_{V,i}T), \\ H &= \sum_1^k n_i H_{m,i} = \sum_1^k n_i (H_{0m,i} + C_{p,i}T). \end{aligned} \quad (\text{I.125})$$

Слагаемое pV в выражении для энергии Гиббса, исходя из уравнения Клапейрона-Менделеева, запишем в виде

$$pV = \sum_1^k n_i RT. \quad (\text{I.126})$$

В соответствии с уравнением (I.77) зависимость энтропии $S_{m,i}$ одного моль i -го газа в газовой смеси от его парциального давления p_i и температуры имеет вид

$$S_{m,i} = S_{m,i}^0 + C_{p,i} \ln T - R \ln p_i,$$

где $C_{p,i}$ — молярная теплоемкость при постоянном давлении i -го компонента газовой смеси. Суммируя по всем компонентам, получим

$$S = \sum_1^k S_{m,i} = \sum_1^k n_i (S_{m,i}^0 + C_{p,i} \ln T - R \ln p_i). \quad (\text{I.127})$$

Подставив значения U , pV и S соответственно из уравнений (I.125), (I.126) и (I.127) в выражение для энергии Гиббса (I.87)), находим

$$G = \sum_1^k n_i (U_{0m,i} + C_{V,i}T + RT - S_{m,i}^0 T - C_{p,i}T \ln T + RT \ln p_i). \quad (\text{I.128})$$

Первые пять слагаемых в уравнении (I.128) зависят от природы индивидуального i -го газа и температуры и не зависят от состава смеси (парциального давления). Алгебраическую сумму этих пяти слагаемых в скобках обозначим через μ_i^0 . Тогда

$$G = \sum_1^k n_i (\mu_i^0 + RT \ln p_i), \quad (\text{I.129})$$

или

$$G = \sum_1^k n_i \mu_i. \quad (\text{I.130})$$

Величина

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln p_i \quad (I.131)$$

называется *химическим потенциалом* индивидуального i -го вещества в газовой смеси, а μ_i^0 — *стандартным химическим потенциалом* (при давлении $p_i = 1$ атм).

Так как для идеальной газовой смеси $p_i = x_i p$, то уравнение (I.131) можно привести к виду

$$\mu_i = \mu_i^{0'} + RT \ln x_i, \quad (I.132)$$

где $\mu_i^{0'} = \mu_i^0 + RT \ln p_i$. Если μ_i^0 есть функция только температуры, то $\mu_i^{0'}$ будет функцией температуры и давления. Подставив значение μ_i из уравнения (I.132) в выражение (I.130), будем иметь

$$G = \sum_1^k n_i \left(\mu_i^{0'} + RT \ln x_i \right). \quad (I.133)$$

Из уравнений (I.132) и (I.133) следует, что химический потенциал можно рассматривать как энергию Гиббса, приходящуюся на 1 моль индивидуального i -го вещества в газовой смеси.

При протекании химических процессов в газовой смеси изменяется её состав. Если положить p и T постоянными, то используя уравнение (I.132), для газовой системы с химическими реакциями получаем

$$(dG)_{p,T} = \sum_1^k \left(\mu_i^0 + RT \ln p_i \right) dn_i + \sum_1^k n_i d \left(\mu_i^0 + RT \ln p_i \right).$$

Легко показать, что вторая сумма в правой части этого уравнения равна нулю. Так как μ_i^0 зависит только от температуры, то при постоянной T дифференциал $d\mu_i^0$ будет равен нулю.

Рассмотрим теперь слагаемое $RT \sum_1^k n_i d(\ln p_i)$:

$$RT \sum_1^k n_i d(\ln p_i) = RT \left(\frac{n_1 dp_1}{p_1} + \frac{n_2 dp_2}{p_2} + \dots + \frac{n_k dp_k}{p_k} \right).$$

Учитывая, что

$$p_i = x_i p = \frac{n_i}{\sum_1^k n_i} p,$$

будем иметь

$$RT \sum_1^k n_i d(\ln p_i) = \frac{RT}{p} \sum_1^k n_i d(p_1 + p_2 + \dots + p_k) = \frac{RT}{p} \sum_1^k n_i dp.$$

При постоянном давлении $dp=0$, поэтому, $\sum_1^k n_i d(\mu_i^0 + RT \ln p_i) = 0$. Таким образом, для газовой химической реакции

$$(dG)_{p,T} = \sum_1^k (\mu_i^0 + RT \ln p_i) dn_i = \sum_1^k \mu_i dn_i. \quad (\text{I.134})$$

Ранее (см. 2.5) нами введены понятия термодинамических потенциалов U , H , F , G и на примерах простейших закрытых систем, обменивающихся с окружающей средой теплотой и механической работой, показано применение этих потенциалов для определения возможности и направления протекания самопроизвольных процессов. Для системы с переменным числом частиц (открытая система и закрытая система с химическими реакциями) энергия Гиббса будет функцией от независимых переменных p , T и количеств веществ $G = G(T, p, n_1, \dots, n_k)$.

Запишем полный дифференциал этой функции:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, n_i} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, n_i} dp + \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_{j \neq i}} dn_i. \quad (\text{I.135})$$

При постоянных p , n_i и T , n_i значения производных в первом и втором слагаемых в выражении (I.135) определяются равенствами (I.89). Значение производной $(\partial G / \partial n_i)_{T, p, n_{j \neq i}}$ находится из сравнения выражения (I.135) с уравнением (I.134) при постоянных T и p :

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_{j \neq i}} = \mu_i.$$

Следовательно,

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i. \quad (\text{I.136})$$

Исходя из уравнения (I.136) и соотношения

$$G = U - TS + pV = A + pV = H - TS,$$

в результате несложных математических преобразований можно найти выражения для полных дифференциалов других термодинамических потенциалов для системы с химическими реакциями

$$dA = -SdT - pdV + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i, \quad (\text{I.137})$$

$$dU = TdS - pdV + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i, \quad (\text{I.138})$$

$$dH = TdS + Vdp + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i. \quad (\text{I.139})$$

В качестве примера рассмотрим вывод уравнения (I.137).

Дифференцируя выражение $G=A+pV$, получим

$$dG = dA + pdV + Vdp. \quad (I.140)$$

Из сопоставления формул (I.136) и (I.140) находим

$$dA + pdV + Vdp = Vdp - SdT + \sum \mu_i dn_i,$$

откуда

$$dA = -SdT - pdV + \sum_1^k \mu_i dn_i.$$

Из уравнений (I.136)–(I.139) следует:

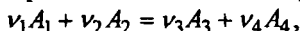
$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{V, T, n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{V, S, n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{p, S, n_{j \neq i}} \quad (I.141)$$

Таким образом, химический потенциал является частной производной по количеству i -го вещества от любой характеристической функции G , A , U или H при постоянном количестве остальных индивидуальных веществ в системе и постоянстве соответствующих независимых (характеристических) переменных. По физическому смыслу химический потенциал определяет изменение термодинамического потенциала бесконечно большого количества газовой смеси заданного состава (это значит зафиксирована величина парциального давления p_i) при добавлении к ней i -го компонента в количестве 1 моль. По этой причине часто химический потенциал называют парциальной молярной энергией Гиббса (энергией Гельмгольца).

3.2. Изменение термодинамического потенциала

в газовых реакциях. Условие равновесия

Рассмотрим в общем виде газовую реакцию



протекающую в изобарно-изотермических условиях. Допустим, что в начальный момент в газовой смеси имеются все реагирующие вещества. Обозначим начальные количества веществ реагентов A_1 , A_2 , A_3 и A_4 через n_1^0 , n_2^0 , n_3^0 и n_4^0 (моль). Пока нам неизвестно направление протекания реакции: есть множество таких сочетаний n_i^0 , при которых реакция будет протекать слева направо; при множестве других сочетаний n_i^0 реакция пойдет справа налево. Однако, во всех случаях реакция закончится (состояние равновесия) при строго определенном соотношении не изменяющихся со временем концентраций участников, зависящем от условий (p и T) протекания реакции. В дальнейшем примем такую терминологию, когда вещества, написанные в левой части уравнения реакции, называем исходными, а

написанные в правой части - *продуктами*. Определим теперь условие равновесия нашей реакции.

Обозначим через n_1, n_2, n_3 и n_4 - количества веществ реагентов (*моль*) в любой момент времени после начала реакции. Изменения количеств веществ реагентов к этому моменту времени

$$\Delta n_i = n_i - n_i^0$$

связаны между собой соотношениями, следующими из закона эквивалентов, лежащего в основе *стехиометрических расчетов* химических реакций:

$$\Delta n_2 = \nu_2 \frac{\Delta n_1}{\nu_1}, \quad \Delta n_3 = \nu_3 \frac{\Delta n_1}{\nu_1}, \quad \Delta n_4 = \nu_4 \frac{\Delta n_1}{\nu_1} \text{ и т.д.}$$

Из этих соотношений следует

$$\frac{\Delta n_1}{\nu_1} = \frac{\Delta n_2}{\nu_2} = \frac{\Delta n_3}{\nu_3} = \frac{\Delta n_4}{\nu_4} = \xi. \quad (\text{I.142})$$

Отсюда

$$n_1 = n_1^0 + \nu_1 \xi, \quad n_2 = n_2^0 + \nu_2 \xi, \quad n_3 = n_3^0 + \nu_3 \xi, \quad n_4 = n_4^0 + \nu_4 \xi. \quad (\text{I.143})$$

Величина ξ , определяемая соотношением (I.142), называется *химической переменной* (координатой химической реакции, числом пробегов реакции, степенью протекания реакции). Химическую перемснную принимают равной нулю в начальный момент, когда реакция еще не началась, и равной единице, когда ν_1 и ν_2 *моль* исходных веществ вступило в реакцию с образованием ν_3 и ν_4 *моль* продуктов реакции, то есть в пределах одного пробега реакции химическая переменная может принимать значения от 0 до 1. Например, если при синтезе аммиака $3\text{H}_2 + \text{N}_2 = 2\text{NH}_3$ за какой-либо промежуток времени прореагирует 3 *моль* водорода и 1 *моль* азота, то $\xi = 1$ (один пробег реакции); если же прореагирует 1,5 *моль* водорода и 0,5 *моль* азота, то $\xi = 0,5$.

Дифференцирование уравнений (I.143) дает

$$dn_1 = \nu_1 d\xi, \quad dn_2 = \nu_2 d\xi, \quad dn_3 = \nu_3 d\xi, \quad dn_4 = \nu_4 d\xi, \quad (\text{I.144})$$

или в общем виде

$$dn_i = \nu_i d\xi. \quad (\text{I.145})$$

Подстановка выражения (I.145) для dn_i в уравнение (I.134) приводит к соотношению

$$(dG)_{p,T} = \sum \mu_i dn_i = \left(\sum \nu_i \mu_i \right) d\xi. \quad (\text{I.146})$$

Из условия минимума свободной энергии Гиббса при изобарно-изотермическом протекании реакции $(dG)_{p,T} \leq 0$ следует $\left(\sum \nu_i \mu_i \right) d\xi \leq 0$.

Так как $d\xi > 0$, то

$$\sum \nu_i \mu_i \leq 0. \quad (\text{I.147})$$

Уравнение (I.147) является универсальным критерием возможности и направления протекания химической реакции (знак <) и равновесия (знак =).

Например, для той же реакции синтеза аммиака $3H_2 + N_2 = 2NH_3$ имеем

$$\sum \mu_i \nu_i = \nu_{H_2} \mu_{H_2} + \nu_{N_2} \mu_{N_2} + \nu_{NH_3} \mu_{NH_3} = -3\mu_{H_2} - 1\mu_{N_2} + 2\mu_{NH_3} \leq 0.$$

Следовательно при выполнении условия

$$3\mu_{H_2} + \mu_{N_2} > 2\mu_{NH_3}$$

реакция будет протекать *слева направо*, а при

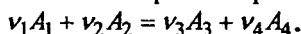
$$3\mu_{H_2} + \mu_{N_2} = 2\mu_{NH_3}$$

смесь трех газов будет равновесной, то есть концентрации (парциальные давления) компонентов сохраняются как угодно долго при неизменных температуре и общем давлении ($T=\text{const}$, $p=\text{const}$).

3.3. Закон действующих масс.

Константа равновесия газовой реакции

Допустим, что между газообразными веществами A_1 , A_2 , A_3 и A_4 протекает химическая обратимая реакция



При установлении химического равновесия согласно уравнениям (I.131), (I.146) и (I.147)

$$\left(\frac{dG}{d\xi} \right)_{T,p} = \sum \mu_i \nu_i = \sum (\mu_i^0 + RT \ln p_i) \nu_i = 0, \quad (I.148)$$

где p_i - парциальное давление i -го индивидуального вещества в системе в состоянии равновесия.

Из соотношения (I.148) следует

$$-\frac{\sum \nu_i \mu_i^0}{RT} = \sum \ln p_i^{\nu_i}. \quad (I.149)$$

В результате потенцирования уравнения (I.149) будем иметь

$$e^{-\sum \nu_i \mu_i^0 / RT} = \frac{p_3^{\nu_3} p_4^{\nu_4}}{p_1^{\nu_1} p_2^{\nu_2}}, \quad (I.150)$$

так как стехиометрические коэффициенты для продуктов реакции положительны, а для исходных веществ - отрицательны.

Стандартный химический потенциал μ_i^0 зависит только от природы i -го индивидуального реагента и температуры и левая часть уравнения (I.150) при $T=\text{const}$ является постоянной величиной и называется *константой равновесия реакции* K_p :

$$e^{-\sum \nu_i \mu_i^0 / RT} = K_p. \quad (I.151)$$

Из сопоставления уравнений (I.150) и (I.151) следует

$$K_p = \frac{p_3^{v_3} p_4^{v_4}}{p_1^{v_1} p_2^{v_2}} = \prod_i (p_i^{v_i}). \quad (\text{I.152})$$

Уравнение (I.152) называется *законом действующих масс*. В этом выражении константа равновесия K_p определена через парциальные давления. Если парциальные давления компонентов в уравнении (I.152) заменим соотношением $p_i = x_i p$, то будем иметь

$$K_p = \frac{x_3^{v_3} x_4^{v_4}}{x_1^{v_1} x_2^{v_2}} (p)^{\sum v_i} = K_x (p)^{\sum v_i}, \quad (\text{I.153})$$

где K_x - константа равновесия, выраженная через молярные доли компонентов газовой смеси. Считая газовую смесь идеальной и заменяя в уравнении (I.152) парциальные давления соотношением

$$p_i = \frac{n_i}{V} RT = c_i RT,$$

получим

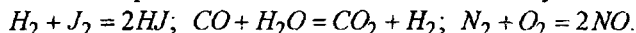
$$K_p = \frac{c_3^{v_3} c_4^{v_4}}{c_1^{v_1} c_2^{v_2}} (RT)^{\sum v_i} = K_c (RT)^{\sum v_i}. \quad (\text{I.154})$$

Здесь K_c - константа равновесия, выраженная через концентрации газов в моль/л.

3.4. Применение закона действующих масс

Закон действующих масс используется для расчета состава системы с химической реакцией при установившемся равновесии. При этом возможно рассчитать выход продукта реакции или степень диссоциации сложного газа на простые.

1. Расчет выхода продукта реакции. Рассмотрим сначала случай, когда $\sum v_i = 0$, то есть реакции без изменения числа молекул



Для таких реакций согласно уравнениям (I.153), (I.154)

$$K_p = K_x = K_c. \quad (\text{I.155})$$

Отсюда следует, что в выражение закона действующих масс вместо парциальных давлений или концентраций можно подставить величины, пропорциональные им, например, количества реагентов (*моль*), объемное содержание веществ и др.

Вычисление равновесного состава и выхода продукта рассмотрим на примере синтеза йодистого водорода: $\frac{1}{2}H_2 + \frac{1}{2}J_2 = HJ$. Пусть исходная смесь содержит a моль H_2 и b моль J_2 . Йодистого водорода в исходной смеси нет. Количество образовавшегося йодистого водорода к моменту ус-

тановления равновесия обозначим через x . Тогда количество водорода составит $(a - \frac{1}{2}x)$ моль, а йода $(b - \frac{1}{2}x)$ моль. Всего в равновесной смеси будет $[\Sigma n_i = (a - \frac{1}{2}x) + (b - \frac{1}{2}x) + x = a + b]$ моль, то есть остается неизменным при протекании процесса. Равновесные парциальные давления определим по закону Дальтона:

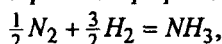
$$p_{H_2} = \frac{a - \frac{1}{2}x}{a + b} p, \quad p_{J_2} = \frac{b - \frac{1}{2}x}{a + b} p, \quad p_{HI} = \frac{x}{a + b} p,$$

где p - общее давление. Закон действующих масс для данной реакции запишется так:

$$K_p = \frac{p_{HI}}{\sqrt{p_{H_2}} \sqrt{p_{J_2}}} = \frac{x}{\sqrt{(a - \frac{1}{2}x)(b - \frac{1}{2}x)}}.$$

Из этого выражения нетрудно рассчитать выход продукта x , если известны константа равновесия и количества вступающих в реакцию веществ в исходном состоянии. Следует отметить, что в случае $\Sigma \nu_i = 0$ выход продукта не зависит ни от давления в системе, ни от её объёма.

Рассмотрим теперь реакцию синтеза аммиака



для которой $\Sigma \nu_i = -\frac{1}{2} - \frac{3}{2} + 1 = -1$. Исходное состояние: a моль азота и b моль водорода, аммиак отсутствует. Выход аммиака обозначим x . Тогда в равновесном состоянии будем иметь $(a - \frac{1}{2}x)$ моль N_2 и $(b - \frac{3}{2}x)$ моль H_2 . Общее количество веществ составит $(\Sigma n_i = a + b - x)$ моль. Равновесные парциальные давления

$$p_{N_2} = \frac{a - \frac{1}{2}x}{a + b - x} p, \quad p_{H_2} = \frac{b - \frac{3}{2}x}{a + b - x} p, \quad p_{NH_3} = \frac{x}{a + b - x} p$$

подставляем в закон действующих масс:

$$K_p = \frac{p_{NH_3}}{p_{N_2}^{1/2} p_{H_2}^{3/2}} = \frac{x(a + b - x)}{(a - \frac{1}{2}x)^{1/2} (b - \frac{3}{2}x)^{3/2} p}. \quad (1.156)$$

В данном случае, чтобы определить выход аммиака, кроме K_p и исходных количеств водорода и азота, необходимо знать общее давление в системе.

Для решения задачи можно использовать константу равновесия, выраженную через концентрации. Например,

$$K_c = \frac{c_{NH_3}}{c_{N_2}^{1/2} c_{H_2}^{3/2}}.$$

Равновесные концентрации реагентов составят

$$c_{N_2} = \frac{a - \frac{1}{2}x}{V}, \quad c_{H_2} = \frac{b - \frac{3}{2}x}{V}, \quad c_{NH_3} = \frac{x}{V}.$$

При этом константа равновесия будет иметь следующий вид:

$$K_c = \frac{xV}{\left(a - \frac{1}{2}x\right)^{1/2} \left(b - \frac{3}{2}x\right)^{3/2}}. \quad (I.157)$$

В этом случае для определения выхода аммиака необходимо знать K_c , исходные количества азота и водорода, а также объём системы.

Было бы ошибочным интерпретировать присутствие в правых частях уравнений (I.156) и (I.157) общего давления p и объёма V как зависимость от них константы равновесия. Константа равновесия зависит *только* от температуры, поэтому при изменении давления p , при котором протекает реакция, или объёма V реактора, в котором протекает процесс, должен измениться выход продукта. Из анализа выражений (I.156) и (I.157) следует, что при постоянной температуре выход аммиака возрастает при увеличении давления или уменьшении объёма. Можно показать, кроме того, что максимальным выход продукта при прочих равных условиях будет при количественном соотношении вступающих в реакцию веществ, соответствующем стехиометрическим коэффициентам в реакции, $a:b=1:3$.

2. Расчет степени диссоциации. При нагревании сложные газы распадаются (диссоциируют) на более простые. Удобной количественной характеристикой равновесия такого процесса является *степень диссоциации* α : отношение числа распавшихся молекул к первоначально взятому числу молекул. Степень диссоциации связана с константой равновесия. Для каждого конкретного типа реакций эта связь описывается своим уравнением.

Рассмотрим сначала простейший тип реакций диссоциации ($AB=A+B$), например, реакцию диссоциации фосгена $COCl_2=CO+Cl_2$. Если в исходном состоянии в системе был один фосген и количество его было n_0 моль, то к моменту достижения равновесия αn_0 моль $COCl_2$ распадается. Из распавшейся молекулы $COCl_2$ образуется при диссоциации 1 молекула CO и 1 молекула Cl_2 , поэтому в равновесной смеси будет $(n_0-\alpha n_0)$ моль $COCl_2$, αn_0 моль CO и αn_0 моль Cl_2 . Общее количество всех газов в равновесном состоянии составит $\sum n_i = n_0(1+\alpha)$, а равновесные парциальные давления компонентов

$$p_{COCl_2} = \frac{1-\alpha}{1+\alpha} p, \quad p_{CO} = p_{Cl_2} = \frac{\alpha}{1+\alpha} p.$$

Запишем закон действующих масс для данной реакции

$$K_p = \frac{p_{CO} p_{Cl_2}}{p_{COCl_2}} = \frac{\alpha^2 p}{1-\alpha^2},$$

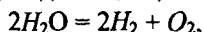
откуда $\alpha = \sqrt{\frac{K_p}{K_p + p}}.$

Из последнего соотношения видно, что степень диссоциации является функцией не только температуры, но и давления.

Более сложная связь между α и K_p имеет место, например, для реакции диссоциации водяного пара $H_2O = H_2 + \frac{1}{2}O_2$. Исходное состояние: n_0 моль H_2O . К моменту достижения равновесия продиссоциирует αn_0 моль H_2O , из которых образуется αn_0 моль H_2 и $\frac{1}{2}\alpha n_0$ моль O_2 . Таким образом, в равновесном состоянии будет $n_0(1-\alpha)$ моль водяного пара, αn_0 моль водорода и $\frac{1}{2}\alpha n_0$ моль кислорода. Общее количество газа в состоянии равновесия составит $\sum n_i = n_0(1 + \frac{1}{2}\alpha)$. Парциальные давления газов и закон действующих масс для данной реакции будут:

$$p_{H_2O} = \frac{1-\alpha}{1+\frac{1}{2}\alpha} p, \quad p_{H_2} = \frac{\alpha}{1+\frac{1}{2}\alpha} p, \quad p_{O_2} = \frac{\frac{1}{2}\alpha}{1+\frac{1}{2}\alpha} p, \quad K_p = \frac{p_{H_2} \sqrt{p_{O_2}}}{p_{H_2O}} = \frac{\alpha}{1-\alpha} \sqrt{\frac{\alpha p}{2+\alpha}}.$$

Если реакцию диссоциации водяного пара записать в ином виде



то связь между степенью диссоциации и константой равновесия будет другой:

$$K'_p = K_p^2 = \frac{\alpha^3 p}{(1-\alpha)^2 (2+\alpha)}.$$

3.5. Уравнение изотермы реакции

В разделе 3.2 показано, что критерием самопроизвольного протекания и равновесия химической реакции является соотношение (I.147)

$$\sum \mu_i \nu_i \leq 0.$$

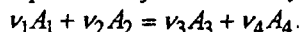
Проанализировав равенство

$$\sum \mu_i \nu_i = 0,$$

мы получили закон действующих масс, позволяющий количественно оценивать равновесие химической реакции. Рассмотрим теперь условие самопроизвольного протекания химической реакции

$$\sum \mu_i \nu_i < 0.$$

Рассмотрим газовую химическую реакцию



Если в исходном состоянии система представляет собой смесь только двух газов A_1 и A_2 , то однозначно можно утверждать, что реакция пойдет слева направо; если A_3 и A_4 - справа налево.

Допустим, что в начальный момент имеются все реагирующие вещества, величины их парциальных давлений обозначим через p'_1, p'_2, p'_3 и p'_4 .

Тогда при постоянных температуре и общем давлении изменение энергии Гиббса системы из-за протекания химической реакции в соответствии с уравнениями (I.130) и (I.146) составит

$$(dG)_{p,T} = \sum (\mu_i \nu_i) d\xi = \sum (\mu_i^0 + RT \ln p_i') \nu_i d\xi. \quad (I.158)$$

Если взять достаточно большой объем реагирующей смеси, чтобы протекание реакции на $\xi=1$ не привело к заметному изменению химических потенциалов, то можно при интегрировании этого уравнения от $\xi=0$ до $\xi=1$ вынести за интеграл $\mu_i \nu_i$ и получить конечное изменение $\Delta_r G$:

$$(\Delta_r G)_{p,T} = \sum (\mu_i \nu_i) = \sum (\mu_i^0 + RT \ln p_i') \nu_i. \quad (I.159)$$

Напомним, что изменение ξ на единицу означает исчезновение ν_1 и ν_2 молей исходных веществ и появление ν_3 и ν_4 продуктов реакции.

Уравнение (I.159) преобразуем к виду

$$(\Delta_r G)_{p,T} = \sum \mu_i^0 \nu_i + RT \sum \ln (p_i'^{\nu_i}). \quad (I.160)$$

Так как $\sum \mu_i^0 \nu_i = -RT \ln K_p$ в соответствии с уравнением (I.151), то

$$(\Delta_r G)_{p,T} = -RT \ln K_p + RT \ln \frac{p_3'^{\nu_3} p_4'^{\nu_4}}{p_1'^{\nu_1} p_2'^{\nu_2}}$$

или с учетом закона действующих масс (I.152)

$$(\Delta_r G)_{p,T} = -RT \ln \prod_i (p_i') + RT \ln \prod_i (p_i'^{\nu_i}). \quad (I.161)$$

Выражение (I.161) представляет собой *уравнение изотермы химической реакции*. Знак $\Delta_r G$, вычисленного по этому уравнению, позволяет определить направление химической реакции.

При $\prod (p_i'^{\nu_i}) < K_p$ изменение энергии Гиббса $\Delta_r G < 0$ - реакция пойдет в прямом направлении (слева направо), следовательно, парциальные давления исходных веществ будут уменьшаться, а продуктов реакции - увеличиваться.

При $\prod (p_i'^{\nu_i}) > K_p$ изменение энергии Гиббса $\Delta_r G > 0$ и реакция пойдет в обратном направлении, справа налево.

В случае, если $\Delta_r G = 0$, система в равновесии, суммарная скорость реакции равна нулю.

Из уравнения изотермы (I.161) видно, что оно по существу определяет разницу между фактическим (p_i') и равновесным (p_i) состояниями системы с химической реакцией. Абсолютная величина $(\Delta_r G)_{p,T}$, таким образом, указывает на степень удаленности системы от состояния равновесия и поэтому при прочих равных условиях должна определять и скорость про-

текания химической реакции. В этом смысле величину $(\Delta_r G)_{p,T}$ часто называют движущей силой или *сродством* химической реакции.

Возможность и направление протекания реакции при $V=\text{const}$ и $T=\text{const}$ определяется уравнением изотермы

$$(\Delta_r A)_{V,T} = -RT \ln K_c + RT \ln \prod_i (c_i^{v_i}) \quad (I.162)$$

Если в момент смешения парциальные давления каждого реагента равны единице (все вещества перед началом реакции находятся в своих стандартных состояниях при $p_i^0 = 1 \text{ атм}$), то уравнение (I.161) запишется в виде

$$\Delta_r G_T^0 = -RT \ln K_p, \quad (I.163)$$

причем численное значение константы равновесия K_p здесь определено по формуле (I.152) по равновесным давлениям в *атм*. Если при вычислении K_p давление выражены не в *атм*, то численное значение $\Delta_r G_T^0$ определяется следующим образом:

$$\Delta_r G_T^0 = \left(\sum v_i \right) RT \ln p^0 - RT \ln K_p, \quad (I.164)$$

где p^0 - стандартное давление в единицах определения K_p .

Уравнение (I.163) называется уравнением *нормального сродства* (или *стандартного сродства*). Так как $\Delta_r G_T^0 = \Delta_r H_T^0 - T \Delta_r S_T^0$, то уравнение нормального сродства можно записать также в виде

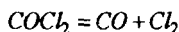
$$-RT \ln K_p = \Delta_r H_T^0 - T \Delta_r S_T^0. \quad (I.165)$$

Для расчета K_p по уравнению (I.165) необходимо знать для каждого реагирующего вещества температурную зависимость теплоёмкости $C_p = f(T)$; стандартную теплоту образования $\Delta_f H_{298}^0$; стандартную энтропию S_{298}^0 .

Пример 15. Степень диссоциации фосгена по реакции $\text{COCl}_2 = \text{CO} + \text{Cl}_2$ при 600°C и $1,38 \cdot 10^5 \text{ Па}$ равна 0,9. Определить в каком направлении будет протекать процесс при следующих заданных значениях парциальных давлений компонентов:

Вариант	$P_{\text{COCl}_2}, \text{ Па}$	$P_{\text{CO}}, \text{ Па}$	$P_{\text{Cl}_2}, \text{ Па}$
1	$1,013 \cdot 10^5$	$1,013 \cdot 10^5$	$1,013 \cdot 10^5$
2	$1,048 \cdot 10^5$	$2,026 \cdot 10^5$	$3,039 \cdot 10^5$
3	$1,048 \cdot 10^5$	$3,039 \cdot 10^5$	$3,039 \cdot 10^5$

1. Определяем равновесный состав, парциальные давления и константу равновесия реакции



$$n_0(1-\alpha) \quad n_0\alpha \quad n_0\alpha$$

$$K_p = \frac{P_{\text{CO}} P_{\text{Cl}_2}}{P_{\text{COCl}_2}}; \quad P_{\text{CO}} = P_{\text{Cl}_2} = \frac{n_0\alpha}{n_0(1+\alpha)} P; \quad P_{\text{COCl}_2} = \frac{n_0(1-\alpha)}{n_0(1+\alpha)} P.$$

После подстановки и простых преобразований получим

$$K_p = \frac{P\alpha^2}{1-\alpha^2} = \frac{1,38 \cdot 10^5 \times 0,9^2}{1-0,9^2} \approx 5,883 \cdot 10^5 \text{ Па.}$$

2. Направление процесса определяем по изменению изобарного потенциала ΔG , которое вычисляем по уравнению изотермы химической реакции (I.161).

Для первого варианта имеем

$$\Delta G_1 = 8,314 \cdot 873 \left(\ln \frac{1,013 \cdot 10^5 \times 1,013 \cdot 10^5}{1,013 \cdot 10^5} - \ln 5,883 \cdot 10^5 \right) = -12,76 \text{ кДж.}$$

Следовательно, в первом случае должен протекать процесс диссоциации.

Для второго варианта:

$$\Delta G_2 = 8,314 \cdot 873 \left(\ln \frac{2,026 \cdot 10^5 \times 3,039 \cdot 10^5}{1,048 \cdot 10^5} - \ln 5,883 \cdot 10^5 \right) = 0.$$

Следовательно, во втором случае система находится в равновесии.

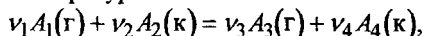
Для третьего варианта:

$$\Delta G_3 = 8,314 \cdot 873 \left(\ln \frac{3,039 \cdot 10^5 \times 3,039 \cdot 10^5}{1,048 \cdot 10^5} - \ln 5,883 \cdot 10^5 \right) = 2,93 \text{ кДж.}$$

В третьем случае процесс диссоциации фосгена невозможен и должна протекать реакция синтеза фосгена из CO и Cl_2 .

3.6. Химическое равновесие в гетерогенных системах

Химические реакции, в которых реагирующие вещества находятся в различных фазах, называются (являются) гетерогенными. Пусть между веществами A_1, A_2, A_3 и A_4 протекает гетерогенная реакция при постоянных давлении и температуре:



где индекс "к" означает конденсированную фазу (чистые твердые или жидкие вещества). Согласно общему условию равновесия (см. 3.2):

$$\sum \nu_i \mu_i = 0. \quad (\text{I.166})$$

Если вещества A_1 и A_3 являются идеальными газами, то их химические потенциалы можно записать в виде

$$\mu_1 = \mu_1^0 + RT \ln p_1 \quad \text{и} \quad \mu_3 = \mu_3^0 + RT \ln p_3, \quad (\text{I.167})$$

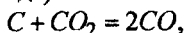
где p_1 и p_3 – равновесные парциальные давления компонентов A_1 и A_3 в газовой смеси при достижении равновесия. Химические потенциалы реагентов A_2 и A_4 , если последние не образуют растворов (твердых или жидких), являются постоянными величинами μ_2^0 и μ_4^0 при $p=\text{const}$ и $T=\text{const}$. Уравнение (I.166) после подстановки значений μ_1 и μ_3 из формулы (I.167) легко преобразуется к виду

$$-\frac{1}{RT} \sum \nu_i \mu_i^0 = \ln \frac{p_3^{\nu_3}}{p_1^{\nu_1}} = \ln K_p, \quad (\text{I.168})$$

где K_p - константа равновесия нашей гетерогенной реакции. Как видно из уравнения (I.168), в константу равновесия для такой гетерогенной реакции входят лишь равновесные парциальные давления газообразных веществ A_1 и A_3 .

Примерами простейших гетерогенных реакций могут служить:

а) взаимодействие углерода с диоксидом углерода (реакция газификации углерода)



для которой константа равновесия

$$K_p = \frac{p_{CO}^2}{p_{CO_2}};$$

б) термическая диссоциация карбоната кальция



В реакциях такого типа равновесное давление газообразного продукта называется *упругостью диссоциации*. Для приведенной здесь для примера реакции упругость диссоциации карбоната кальция равна константе равновесия $K_p = p_{CO_2}$.

Рассмотрим использование уравнения изотермы для определения направления протекания этого процесса. Уравнение (I.161) в этом случае будет иметь вид:

$$\Delta_r G_T = RT(\ln p'_{CO_2} - \ln p_{CO_2}).$$

где p'_{CO_2} - фактическое давление углекислого газа в системе; p_{CO_2} - *упругость диссоциации* карбоната при температуре T . Забегая вперед, отметим, что зависимость упругости диссоциации от температуры характеризуется экспонентой (см. рис. I.11).

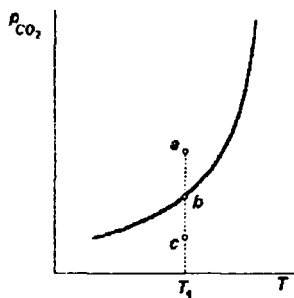


Рис. I.11. Зависимость упругости диссоциации карбоната от температуры

При температуре T_1 возможны следующие варианты:

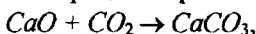
а) $p'_{CO_2} > p_{CO_2}$,

б) $p'_{CO_2} = p_{CO_2}$,

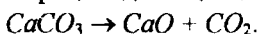
с) $p'_{CO_2} < p_{CO_2}$.

Случай *b* отвечает равновесию реакции диссоциации. В неравновесных состояниях самопроизвольно будут протекать процессы, приводящие систему в равновесие.

В случае *a* - это процесс карбонизации оксида кальция



а в случае *c* - процесс диссоциации карбоната



3.7. Влияние температуры на химическое равновесие.

Уравнение изобары реакции

Для получения температурной зависимости константы равновесия воспользуемся уравнениями Гиббса-Гельмгольца (I.97) и нормального сродства (I.163)

$$\frac{d(\Delta_r G_T^0/T)}{dT} = -\frac{\Delta_r H_T^0}{T^2}, \quad (\text{I.169})$$

$$\Delta_r G_T^0 = -RT \ln K_p. \quad (\text{I.170})$$

Комбинируя уравнения (I.169) и (I.170), получим

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta_r H_T^0}{RT^2}. \quad (\text{I.171})$$

Приведенное дифференциальное соотношение называется *уравнением изобары Вант-Гоффа*.

Если реакция протекает при постоянном объеме, когда константу равновесия удобнее выражать через концентрации, то справедливо аналогичное *уравнение изохоры* химической реакции:

$$\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{\Delta_r U_T^0}{RT^2}. \quad (\text{I.172})$$

Дифференциальные уравнения (I.171) и (I.172) позволяют качественно предсказать изменение константы равновесия при изменении температуры. Для эндотермических реакций ($\Delta_r H_T^0 > 0$) производная $d \ln K_p / dT$ положительна, следовательно, с повышением температуры константа равновесия увеличивается. Для экзотермических реакций ($\Delta_r H_T^0 < 0$) наблюдается обратная зависимость: с ростом температуры константа равновесия уменьшается.

Для количественных расчетов уравнения (I.171), (I.172) необходимо интегрировать. Для небольшого интервала температур энтальпия реакции практически изменяться не будет и её можно считать постоянной. При таком допущении интегрирование уравнения (I.171) приводит к следующим результатам:

$$\ln K_p = -\frac{\Delta_r H_T^0}{RT} + \text{const} \quad \text{или} \quad K_p = C e^{-\frac{\Delta_r H_T^0}{RT}}. \quad (\text{I.173})$$

Для расчетов по полученным уравнениям необходимо знать численные значения постоянной интегрирования и энтальпии реакции (среднего значения в интересующем интервале температур).

Если уравнение (I.171) проинтегрировать в определенных пределах, то получим

$$\ln \frac{K_{p,2}}{K_{p,1}} = \frac{\Delta_r H_T^0}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = \frac{\Delta_r H_T^0 (T_2 - T_1)}{RT_1 T_2}. \quad (I.174)$$

Это уравнение позволяет решать такие задачи:

а) вычисление константы равновесия $K_{p,2}$ при T_2 , для чего необходимо знать энтальпию реакции и значение константы равновесия при температуре T_1 ;

б) определение энтальпии реакции по экспериментальным значениям константы равновесия для двух температур. Такой способ определения $\Delta_r H_T^0$ обычно имеет большую погрешность. Поэтому энтальпию определяют по нескольким опытным результатам, представленным графически в координатах $\ln K_p - 1/T$. Через опытные точки проводят прямую линию и по угловому коэффициенту рассчитывают $\Delta_r H_T^0$.

Расчеты по уравнениям (I.173) и (I.174) являются приближенными. Для более точных расчетов необходимо учитывать зависимость энтальпии реакции от температуры (уравнение Кирхгофа):

$$\Delta_r H_T^0 = \Delta_r H_0^0 + \int \Delta_r C_p dT.$$

Если это уравнение подставить в уравнение изобары Вант-Гоффа (I.171), то после интегрирования получим

$$\ln K_p = -\frac{\Delta_r H_0^0}{RT} + \frac{1}{R} \int \frac{dT}{T^2} \int \Delta_r C_p dT + const. \quad (I.175)$$

Изменение теплоемкости системы в результате реакции описывается температурным рядом $\Delta_r C_p = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + \Delta c'/T^2$. После подстановки этой зависимости в уравнение (I.175) и интегрирования получается уравнение с шестью слагаемыми. Однако в практических расчетах обычно ограничиваются зависимостью

$$\ln K_p = -\frac{A}{T} + C \ln T + B, \quad (I.176)$$

которая соответствует приближению $\Delta C_p = const$.

Пример 16. Рассчитать константу равновесия реакции синтеза метилового спирта $CO + 2H_2 = CH_3OH(g)$ при 800 К, если

$$\Delta_r H_{298}^0 = -90,44 \text{ кДж}, K_{p,298} = 4,13 \cdot 10^{-11} \text{ Па}^{-2}$$

и молярные теплоемкости газов составляют

$$C_p(CO) = 28,41 + 4,1 \cdot 10^{-3} T - 0,46 \cdot 10^{-5} T^2 \text{ Дж/моль};$$

$$C_p(H_2) = 27,28 + 3,26 \cdot 10^{-3} T + 0,50 \cdot 10^{-5} T^2 \text{ Дж/моль};$$

$$C_p(CH_3OH) = 15,28 + 105,2 \cdot 10^{-3} T - 31,04 \cdot 10^{-6} T^2 \text{ Дж/моль}.$$

Определим энтальпию реакции при 800 К по уравнению Кирхгофа:

$$\Delta_r H_{800}^0 = \Delta_r H_{298}^0 + \int_{298}^{800} \Delta_r C_p dT,$$

$$\begin{aligned}\Delta_r C_p &= -67,69 + 94,58 \cdot 10^{-3} T - 0,54 \cdot 10^5 T^{-2} - 31,04 \cdot 10^{-6} T^2, \\ \Delta_r H_{800}^0 &= -90440 + \int_{298}^{800} (-67,69 + 94,58 \cdot 10^{-3} T - 0,54 \cdot 10^5 T^{-2} - 31,04 \cdot 10^{-6} T^2) dT = \\ &= -90440 - 67,69(800 - 298) + \frac{94,58 \cdot 10^{-3}}{2} (800^2 - 298^2) - \frac{0,54 \cdot 10^5}{3} \left(-\frac{1}{800} + \frac{1}{298} \right) - \\ &\quad - \frac{31,04 \cdot 10^{-6}}{3} (800^3 - 298^3) = -103500 \text{ Дж.}\end{aligned}$$

Константу равновесия при 800 К определяем по формуле (I.174):

$$\ln K_{p,800} = \ln 4,13 \cdot 10^{-11} - \frac{103500(800 - 298)}{8,314 \times 800 \times 298},$$

$$K_{p,800} = 1,7 \cdot 10^{-21} \text{ Па}^{-2}.$$

3.8. Расчет констант равновесия по термодинамическим данным. Метод Темкина - Шварцмана

Основой для такого расчета служит уравнение Вант-Гоффа (I.163)

$$\Delta_r G_T^0 = -RT \ln K_p$$

и термодинамическое соотношение для изменения стандартного изобарного потенциала

$$\Delta_r G_T^0 = \Delta_r H_T^0 - T \Delta_r S_T^0.$$

В последнем соотношении изменение энтальпии химической реакции рассчитывается по уравнению Кирхгоффа:

$$\Delta_r H_T^0 = \Delta_r H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta_r C_p dT, \quad (\text{I.177})$$

где $\Delta_r H_{298}^0 = \sum \nu_i \Delta_f H_{298,i}^0$ и $\Delta_r C_p = \sum \nu_i C_{p,i}$ определяются на основании табличных данных по стандартным энтальпиям образования реагентов и значениям их теплоемкостей. Стандартное изменение энтропии рассчитывается по формуле

$$\Delta_r S_T^0 = \Delta_r S_{298}^0 + \int_{298}^T \frac{\Delta_r C_p}{T} dT, \quad (\text{I.178})$$

где $\Delta_r S_{298}^0 = \sum \nu_i S_{298,i}^0$ также определяется на основании табличных данных.

Изменение теплоемкости системы в результате протекания реакции задается температурным рядом

$$\Delta_r C_p = \sum \nu_i C_{p,i} = \Delta a + \Delta b T + \Delta c T^2 + \Delta c' T^{-2}. \quad (\text{I.179})$$

Подставляя уравнения (I.173) и (I.174) в формулу для $\Delta_r G_T^0$, получим

$$\Delta_r G_T^0 = \Delta_r H_{298}^0 - T \Delta_r S_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta_r C_p dT - T \int_{298}^T \frac{\Delta_r C_p}{T} dT. \quad (I.180)$$

Справочники термодинамических величин содержат все необходимые данные для расчета по уравнению (I.180), а именно, стандартные энтальпии образования соединений, стандартные энтропии и коэффициенты температурной зависимости теплоемкости веществ.

Поскольку расчеты по уравнению (I.180) довольно громоздки, часто используют приближения $\Delta C_p = 0$ или $\Delta C_p = \text{const}$, которые в ряде случаев приводят к удовлетворительному совпадению с истинным значением константы.

Несколько упрощает точные расчеты метод Тёмкина-Шварцмана. Преобразуем последний интеграл в уравнении (I.180) следующим образом:

$$\int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT = \frac{1}{T} \int_{298}^T \Delta C_p dT + \int_{298}^T \frac{dT}{T^2} \int_{298}^T \Delta C_p dT. \quad (I.181)$$

Тогда

$$\Delta_r G_T^0 = \Delta_r H_{298}^0 - T \Delta_r S_{298}^0 - T \int_{298}^T \frac{dT}{T^2} \int_{298}^T \Delta_r C_p dT, \quad (I.182)$$

а с учетом температурной зависимости теплоемкости (I.179)

$$\Delta_r G_T^0 = \Delta_r H_{298}^0 - T \Delta_r S_{298}^0 - T(\Delta a M_0 + \Delta b M_1 + \Delta c M_2 + \Delta c' M_{-2}) \quad (I.183)$$

где

$$M_n = \int_{298}^T \frac{dT}{T^2} \int_{298}^T T^n dT; \quad (n = 0, 1, 2, -2). \quad (I.184)$$

Значения M_n рассчитаны: для широкого интервала температур, приводятся в справочных пособиях.

Расчет константы равновесия проводят по уравнению

$$\ln K_p = -\frac{\Delta_r H_{298}^0}{RT} + \frac{\Delta_r S_{298}^0}{R} + \frac{1}{R}(\Delta a M_0 + \Delta b M_1 + \Delta c M_2 + \Delta c' M_{-2}). \quad (I.185)$$

Пример 17. Вычислить константу равновесия по методу Тёмкина-Шварцмана для реакции $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 = 2\text{CO} + 2\text{H}_2$ в газовой фазе при 1200 К. Полученное значение константы равновесия сравнить с экспериментально найденным $\lg K_p = 3,5407$.

Для расчетов использовать данные, приведенные в таблице.

Реагент	$\Delta_f H_{298}^0$, кДж/моль	S_{298}^0 , Джс/(моль·К)	a	b·10 ³	c·10 ⁶	c'·10 ⁻⁵	d·10 ⁹
CO	-110,50	197,4	28,41	4,10	-	-0,460	-
H ₂	0	130,6	27,28	3,26	-	0,502	-
CH ₄	-74,85	186,2	17,45	60,46	1,117	-	-7,20
CO ₂	-393,50	213,6	44,14	9,04	-	-8,530	-

По данным таблицы вычисляем $\Delta_r H_{298}^0, \Delta_r S_{298}^0, \Delta_r C_p$ для данной реакции:

$$\Delta_r H_{298}^0 = 2\Delta_f H_{298}^0(\text{CO}) + 2\Delta_f H_{298}^0(\text{H}_2) - \Delta_f H_{298}^0(\text{CH}_4) - \Delta_f H_{298}^0(\text{CO}_2) = 247,35 \text{ кДж},$$

$$\Delta_r S_{298}^0 = 2S_{298}^0(\text{CO}) + 2S_{298}^0(\text{H}_2) - S_{298}^0(\text{CH}_4) - 2S_{298}^0(\text{CO}_2) = 256,2 \text{ Дж / К},$$

$$\Delta_r C_p = 49,79 - 54,7 \cdot 10^{-3} T - 1,117 \cdot 10^{-6} T^2 + 7,20 \cdot 10^{-9} T^3 + 8,614 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ Дж / К}.$$

Значения величин M_n для вычисления стандартного изменения энергии Гиббса по методу Темкина-Шварцмана найдем в табл. 45 «Кр. спр. физ.-хим. величин»:

$$M_0 = 0,641; M_1 = 0,339 \cdot 10^3; M_2 = 0,203 \cdot 10^6; M_{-2} = 0,318 \cdot 10^{-5}; M_3 = 0,137 \cdot 10^9.$$

Подставляя полученные данные в формулу (I.187), получим:

$$\ln K_p = -\frac{247350}{8,314 \times 1200} + \frac{256,2}{8,314} + \frac{1}{8,314} (31,915 - 18,57 - 0,227 + 2,739 + 0,986) = 8,048$$

$$\text{отсюда } K_p = 3,128 \cdot 10^3; \quad K_p^{\text{эксп}} = 3,473 \cdot 10^3.$$

Вычисляем расхождение между рассчитанным и опытным значением:

$$\frac{3,473 \cdot 10^3 - 3,128 \cdot 10^3}{3,473 \cdot 10^3} \times 100 = 9,93 \%.$$

3.9. Расчет констант равновесия по значениям приведенной энергии Гиббса

Стандартным приведенным термодинамическим потенциалом (приведенной энергией Гиббса) называют функцию

$$\Phi_T^0 = -\frac{G_T^0 - H_0^0}{T} \quad \text{или} \quad \Phi_T^{0'} = -\frac{G_T^0 - H_{298}^0}{T}, \quad (\text{I.186})$$

где ΔG_T^0 - стандартное значение энергии Гиббса при температуре T , ΔH_0^0 и ΔH_{298}^0 - стандартные значения энтальпии при 0 и 298K соответственно.

Из соотношения $G_T^0 = H_T^0 - TS_T^0$ следует, что при $T=0\text{K}$ $G_0^0 = H_0^0$. Числовые значения ΔG_0^0 и ΔH_0^0 неизвестны. Поэтому при термодинамических расчетах оперируют разностью $G_T^0 - G_0^0 = G_T^0 - H_0^0$, которая может быть определена экспериментальным путем. В настоящее время функции Φ^0 и $\Phi^{0'}$ вычислены при различных температурах с большой точностью для значительного количества газообразных веществ (состояние идеального газа) по молекулярным данным.

Для кристаллических веществ расчет Φ^0 основан на использовании экспериментальных данных для теплоемкости C_p^0 от самой низкой температуры ($\approx 4\text{K}$) до текущей температуры. Функция Φ^0 рассчитывается по уравнению

$$\Phi_T^0 = -\frac{G_T^0 - H_0^0}{T} = -\frac{H_T^0 - H_0^0}{T} + S_T^0.$$

В соответствии с (I.57) и (I.80)

$$H_T^0 - H_0^0 = \int_0^T C_p^0 dT \quad \text{и} \quad S_T^0 = \int_0^T \frac{C_p^0}{T} dT,$$

откуда

$$\Phi_T^0 = -\frac{1}{T} \int_0^T C_p^0 dT + \int_0^T \frac{C_p^0}{T} dT. \quad (\text{I.187})$$

Вычисленные значения Φ_T^0 приведены в справочниках. Связь между приведенными термодинамическим потенциалом реагентов и изменением стандартной энергии Гиббса при реакции устанавливается следующим путем:

$$\Delta_r G_T^0 = \Delta_r G_T^0 - \Delta_r H_0^0 + \Delta_r H_0^0 = T \Delta_r \frac{G_T^0 - H_0^0}{T} + \Delta_r H_0^0 = -T \Delta_r \Phi_T^0 + \Delta_r H_0^0, \quad (\text{I.188})$$

где $\Delta_r H_0^0$ - стандартная энтальпия реакции при 0K. Сопоставляя (I.188) и (I.163), получаем уравнение для расчета константы равновесия

$$\ln K^0 = -\frac{1}{R} \left(\Delta_r \frac{G_T^0 - H_0^0}{T} + \frac{\Delta_r H_0^0}{T} \right) = \frac{1}{R} \left(\Delta_r \Phi_T^0 - \frac{\Delta_r H_0^0}{T} \right). \quad (\text{I.189})$$

Для расчета $\Delta_r G_T^0$ по уравнению (I.188) и $\ln K^0$ по уравнению (I.189) необходимо знать Φ^0 для каждого реагента при данной температуре и величину $\Delta_r H_0^0$. Стандартную энтальпию при 0K можно определить несколькими способами. В частности, $\Delta_r H_0^0$ можно рассчитать по второму следствию из закона Гесса:

$$\Delta_r H_0^0 = \sum \nu_i (\Delta_f H_0^0)_i, \quad (\text{I.190})$$

где $(\Delta_f H_0^0)_i$ - стандартная теплота образования при 0K i -го реагента.

Если стандартные энтальпии образования при 0 K отсутствуют, вычисление $\Delta_r H_0^0$ можно осуществить на основании табличных данных для стандартных энтальпий $\Delta_f H_{298}^0$ и высокотемпературных составляющих энтальпий $[H_T^0 - H_{298}^0]$ при 298K для каждого реагента. Значение $\Delta_r H_0^0$ рассчитывают по уравнению

$$\Delta_r H_0^0 = \Delta_r H_{298}^0 - [\Delta_r H_{298}^0 - \Delta_r H_0^0] = \Delta_r H_{298}^0 - \Delta_r [H_{298}^0 - H_0^0]. \quad (\text{I.191})$$

Если в качестве базисной температуры выбран не 0K, а 298K, то уравнения (I.188) и (I.189) соответственно примут вид

$$\Delta_r G_T^0 = T \Delta_r \frac{G_T^0 - H_{298}^0}{T} + \Delta_r H_{298}^0 = -T \Delta_r \Phi_T^0 + \Delta_r H_{298}^0, \quad (\text{I.192})$$

$$\ln K^0 = -\frac{1}{R} \left(\Delta_r G_T^0 - \frac{H_{298}^0}{T} + \frac{\Delta_r H_{298}^0}{T} \right) = \frac{1}{R} \left(\Delta_r \Phi_T^{0'} - \frac{\Delta_r H_{298}^0}{T} \right). \quad (I.193)$$

Значения приращения энтальпии $[H_T^0 - H_{298}^0]$ и функции $\Phi^{0'} = -\frac{G_T^0 - H_{298}^0}{T}$ для большинства веществ приводятся в справочниках.

Пример 18. Определить стандартную константу равновесия K^0 реакции $3H_2 + N_2 = 2NH_3$ при 773 K

1) по методу Телкина-Шварцмана и 2) по значениям приведенных энергий Гиббса.

При расчете по первому варианту используем данные табл. 44 «Кр. спр. физ.-хим. величин»:

$$\Delta_r H_{298}^0 = 2[\Delta_f H_{298}^0(NH_3)] = 2(-46,19) = -92,38 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta_r S_{298}^0 = 2[S_{298}^0(NH_3)] - 3[S_{298}^0(H_2)] - [S_{298}^0(N_2)] = 2(192,5) - 3(130,6) - 191,5 = -198,3 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)}.$$

$$C_p(NH_3) = 29,8 + 25,48 \cdot 10^{-3} T - 1,67 \cdot 10^5 T^{-2},$$

$$C_p(H_2) = 27,28 + 3,26 \cdot 10^{-3} T + 0,502 \cdot 10^5 T^{-2},$$

$$C_p(N_2) = 27,87 + 4,27 \cdot 10^{-3} T.$$

Отсюда $\Delta a = 2 \cdot 29,8 - 3 \cdot 27,28 - 27,87 = -50,12 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)}$.

Аналогичным путем находим $\Delta b = 36,9 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K}^2)$; $\Delta c = -4,84 \cdot 10^5 \text{ (Дж} \cdot \text{K}^2)/\text{моль}$.

При 773 K величины M_n имеют следующие значения:

$$M_0 = 0,3385; M_1 = 0,1450 \cdot 10^3; M_2 = 0,203 \cdot 10^6; M_{-2} = 0,2123 \cdot 10^{-5}.$$

Подставляя все эти значения в уравнение (I.185), получаем

$$(\ln K^0)_{773} = \frac{1}{8,314} \left[\frac{92380}{T} - 198,3 + 0,3385(-50,12) + 0,1450 \cdot 36,9 + 0,2123(-4,84) \right] = -10,98,$$

$$K^0 = 1,70 \cdot 10^{-5}.$$

По второму варианту стандартную энтальпию реакции синтеза аммиака при 0K вычислим по закону Гесса на основании табличных данных для $\Delta_f H_0^0$ (табл. 50 «Кр. спр. физ.-хим. величин»):

$$\Delta_r H_0^0 = 2[\Delta_f H_0^0(NH_3)] = 2(-39,227) = -78,454 \text{ кДж/моль}.$$

Затем по данным тех же справочных таблиц интерполяцией определяем $\Delta_r \Phi^0$ при 773K:

$\Delta_r \Phi^0 = 2\Phi^0(NH_3) - 3\Phi^0(H_2) - \Phi^0(N_2) = 2 \cdot 193,08 - 3 \cdot 129,41 - 190,21 = -192,28 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)}$ и вычисляем по уравнению (I.193) K^0 при 773K:

$$\ln K^0 = \frac{1}{8,314} \left(-192,28 + \frac{78440}{773} \right) = -10,94.$$

Отсюда $K^0 = 1,78 \cdot 10^{-5}$. Вычисленные по уравнениям (I.189) и (I.193) значения константы равновесия вполне удовлетворительно совпадают между собой.



Термодинамика растворов



4. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РАСТВОРОВ

5. СОВЕРШЕННЫЕ РАСТВОРЫ

6. РАЗБАВЛЕННЫЕ РАСТВОРЫ

7. НЕИДЕАЛЬНЫЕ РАСТВОРЫ

4. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РАСТВОРОВ

4.1. Концентрация растворов

Раствор определяют как гомогенную систему, состоящую, по крайней мере, из двух компонентов, один из которых обычно принимают за растворитель. Как правило, растворителем называют количественно наибольшую составную часть раствора. Если раствор образован твердым и жидким или газообразным и жидким компонентами, растворителем называют жидкий компонент раствора. Однако термодинамическое описание всех компонентов раствора равноценно, поэтому деление на растворитель и растворенное вещество принципиального значения не имеет. Все свойства растворов, в том числе и термодинамические (U, H, S, A, G), зависят при прочих равных условиях от концентрации всех компонентов раствора.

В термодинамике растворов наиболее употребительны следующие способы выражения состава растворов.

1. Массовые доли (w_i) и массовые проценты (y_i):

$$w_i = \frac{m_i}{\sum_i m_i}, \quad y_i = w_i \times 100 = \frac{m_i}{\sum_i m_i} \times 100. \quad (\text{II.1})$$

Здесь m_i - масса i -того компонента в растворе (z), $\sum_i m_i$ - масса раствора.

2. Молярные (мольные) доли (x_i):

$$x_i = \frac{n_i}{\sum_i n_i}, \quad \sum_i x_i = 1, \quad (\text{II.2})$$

где n_i количество вещества i -того компонента (*моль*) в произвольном количестве раствора.

4. Молярные проценты:

$$Y_{Mi} = x_i \times 100, \quad (\text{II.3})$$

5. Ионные доли (x_i^\pm).

Ионной долей называется отношение числа ионов i -того сорта к общему числу ионов того же знака, что и знак ионов i -того сорта. В наиболее простом случае, когда ионы i -того сорта вносятся в раствор только одним компонентом, ионная доля определяется соотношением

$$x_i^\pm = \frac{\nu_i n_i}{\sum_i \nu_i n_i}, \quad (\text{II.4})$$

где ν_i - число катионов (анионов) в молекуле компонента; n_i - количество вещества компонента.

6. Моляльность (\tilde{m}_i) – количество растворенного вещества (моль) в 1000 г растворителя

$$\tilde{m}_i = \frac{n_i}{m_1} \times 1000, \quad (\text{II.5})$$

где n_i - количество растворенного вещества в m_1 г растворителя.

7. Молярность (c_i) – количество растворенного вещества (моль) в 1 л раствора

$$c_i = \frac{n_i}{V}, \quad (\text{II.6})$$

где n_i - количество растворенного вещества в растворе объёмом V (л).

Пример 1. В двухграммовой навеске шлака содержится 0,81 г CaO, 0,52 г SiO₂, 0,12 г MnO, 0,30 г FeO, 0,10 г P₂O₅, 0,15 г MgO. Определить состав шлака разными способами.

1. Массовые проценты определяем по формуле (II.1).

$$y_{CaO} = \left(m_{CaO} / \sum_{i=1}^6 m_i \right) \times 100 = (0,81 / 2) \times 100 = 40,5\%; \quad y_{SiO_2} = 26,0\%;$$

$$y_{MnO} = 6,0\%; \quad y_{FeO} = 15,0\%; \quad y_{MgO} = 7,5\%; \quad y_{P_2O_5} = 5,0\%.$$

2. Число молей каждого компонента в 100 г шлака

$$n_{CaO} = y_{CaO} / M_{CaO} = 40,5 / 56 = 0,723; \quad n_{SiO_2} = 0,433;$$

$$n_{MnO} = 0,085; \quad n_{FeO} = 0,208; \quad n_{MgO} = 0,186; \quad n_{P_2O_5} = 0,035.$$

3. Молярные доли компонентов вычисляем по формуле (II.2). Общее число молей компонентов в 100 г шлака равно

$$\sum_{i=1}^6 n_i = n_{CaO} + n_{SiO_2} + n_{MnO} + n_{FeO} + n_{MgO} + n_{P_2O_5} = 1,670.$$

Следовательно,

$$x_{CaO} = n_{CaO} / \sum_{i=1}^6 n_i = 0,723 / 1,670 = 0,433; \quad x_{SiO_2} = 0,259;$$

$$x_{MnO} = 0,051; \quad x_{FeO} = 0,125; \quad x_{MgO} = 0,111; \quad x_{P_2O_5} = 0,021.$$

4. Ионные доли катионов и анионов определяем по формуле (II.3). Так как анионы представлены только ионами кислорода, то очевидно, что ионная доля кислорода $x_O^- = 1$. Количество катионов каждого сорта, исключая фосфор, численно равняется количеству того оксида (моль), которым этот сорт катионов вносится в раствор. Так как молекула P₂O₅ вносит в раствор 2 катиона фосфора, то число молей катионов фосфора в растворе будет $2n_{P_2O_5}$. Поэтому общее количество катионов (моль) в 100 г

$$\text{шлака составит } \sum_{i=1}^6 \nu_i n_i = \sum_{i=1}^6 n_i + n_{P_2O_5} = 1,670 + 0,035 = 1,705.$$

Вычисляем катионные доли:

$$x_{Ca}^+ = \nu_{Ca} \cdot n_{CaO} / \sum_{i=1}^6 \nu_i n_i = 0,723 / 1,705 = 0,424; \quad x_{Si}^+ = 0,254;$$

$$x_{Mn}^+ = 0,050; \quad x_{Fe(II)}^+ = 0,122; \quad x_{Mg}^+ = 0,109; \quad x_P^+ = 0,041.$$

4.2. Парциальные молярные величины

Термодинамические свойства системы подразделяются на интенсивные и экстенсивные. К *интенсивным* относятся свойства системы, не зависящие от количества вещества и одинаковые для всей системы, такие, как температура, давление, молярный объём и другие молярные свойства. В противоположность интенсивным *экстенсивные* свойства растворов пропорциональны количеству вещества и зависят от массы системы. Если, например, массы всех компонентов, составляющих раствор, увеличить в n раз при постоянных температуре и давлении, то интенсивные свойства системы (концентрация, молярный объём, молярная теплоемкость и др.) не изменятся, а экстенсивные (общий объём, общая теплоемкость и т.д.) возрастут также в n раз.

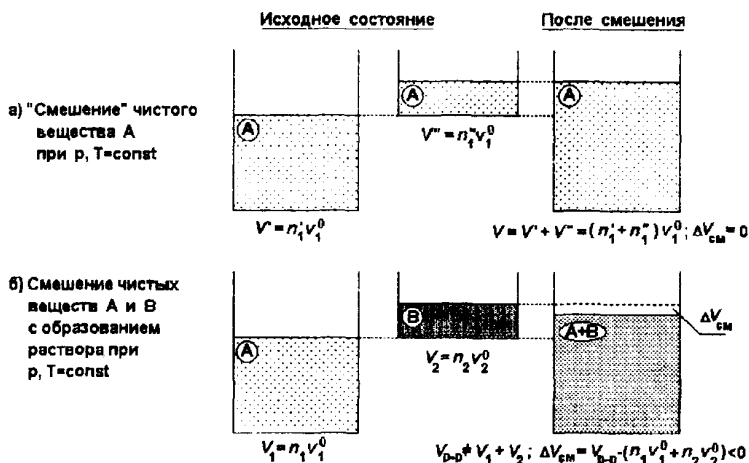


Рис. П.1. Изменение объёма системы при образовании раствора

В самом общем случае процесс образования раствора из чистых компонентов сопровождается изменением таких важных экстенсивных свойств как объём V , энтропия S и термодинамические потенциалы (внутренняя энергия U , энтальпия H , энергия Гиббса G , энергия Гельмгольца A). При этом экстенсивное свойство образовавшегося раствора отличается от суммы свойств смешиваемых компонентов (т.е. не является *аддитивным*). На рис. П.1 сказанное поясняется на примере изменения объёма при образовании двухкомпонентного раствора. Физической причиной появления $\Delta V_{\text{см}}$ является различие в энергиях межчастичного взаимодействия $A-A$ и $A-B$. Для изображенного на рис. П.1, б случая $\Delta V_{\text{см}} < 0$, поскольку энергия при-

тяжения частиц $A-B$ больше чем $A-A$. В противном случае (при отталкивании частиц $A-B$) возможно $\Delta V_{\text{см}} > 0$.

Эффекты смешения при образовании раствора, такие как энтропия смешения $\Delta S_{\text{см}}$ и энтальпия смешения $\Delta H_{\text{см}}$, являются важными термодинамическими характеристиками растворов. Для количественного описания термодинамических свойств компонентов раствора и их изменений вводится понятие *парциальной молярной величины*. Например, объём многокомпонентного раствора является сложной функцией многих переменных

$$V = V(p, T, n_1, n_2 \dots n_k).$$

Здесь p - давление, T - температура, n_i - количество вещества i -го компонента раствора.

Полный дифференциал этой функции

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T, n_i} dp + \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p, n_i} dT + \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_{j \neq i}} dn_i. \quad (\text{II.7})$$

Частная производная

$$\bar{V}_i = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_{j \neq i}} \quad (\text{II.8})$$

называется *парциальным молярным объёмом* i -го компонента раствора и определяет изменение объёма раствора заданной концентрации при добавлении к нему i -го компонента в количестве 1 моль, причем $\bar{V}_i \neq V_i^0$.

В общем случае для полного дифференциала любого экстенсивного свойства раствора $g = f(p, T, n_1, n_2, n_3 \dots)$ имеем

$$dg = \left(\frac{\partial g}{\partial T} \right)_{p, n_k} dT + \left(\frac{\partial g}{\partial p} \right)_{T, n_k} dp + \left(\frac{\partial g}{\partial n_1} \right)_{p, T, n_j} dn_1 + \left(\frac{\partial g}{\partial n_2} \right)_{p, T, n_j} dn_2 + \dots, \quad (\text{II.9})$$

где n_k - означает постоянство состава, а n_j - постоянное количество всех компонентов раствора, за исключением того, по которому производится дифференцирование. Обозначив $\left(\partial g / \partial n_i \right)_{p, T, n_j} = \bar{g}_i$ уравнение (II.9) при

постоянных p и T можно записать более кратко:

$$dg = \sum_i \bar{g}_i dn_i. \quad (\text{II.10})$$

Как уже отмечалось, функция $g = f(n_1, n_2, n_3 \dots)$ при $p, T = \text{const}$ обладает следующей важной особенностью: если массы компонентов возрастают в одно и тоже число раз, то и величина соответствующего термодинамического свойства возрастает в то же число раз без изменения состава. Пропорциональность массе внутренней энергии, энтропии, объёма вытекает из существа этих функций. Поскольку $H = U + pV$, $A = U - TS$ и $G = U + pV - TS$, то величины энтальпии, энергии Гельмгольца и энергии Гиббса также оказываются пропорциональными массе фазы.

Величины, связанные такой зависимостью, в математике имеют специальное название - *однородные функции* первой степени. Согласно *теореме Эйлера*, для однородных функций первой степени $f(x, y, z)$:

$$x\left(\partial f / \partial x\right)+y\left(\partial f / \partial y\right)+z\left(\partial f / \partial z\right)=f(x, y, z) \quad (\text{II.11})$$

Применительно к функции $g=f(n_1, n_2, n_3, \dots)$ по аналогии с (II.11) можно записать:

$$n_1\left(\frac{\partial g}{\partial n_1}\right)_{p, T, n_j}+n_2\left(\frac{\partial g}{\partial n_2}\right)_{p, T, n_j}+n_3\left(\frac{\partial g}{\partial n_3}\right)_{p, T, n_j}+\dots=g.$$

С учетом введенного ранее обозначения получаем:

$$g=n_1 \bar{g}_1+n_2 \bar{g}_2+n_3 \bar{g}_3+\dots=\sum_i n_i \bar{g}_i. \quad (\text{II.12})$$

Подобного вида уравнения справедливы для всех экстенсивных функций. Так, например, для энергии Гиббса можно записать:

$$\left(\partial G / \partial n_i\right)_{p, T, n_j}=\bar{G}_i=\mu_i. \quad (\text{II.13})$$

Тогда

$$G=n_1 \bar{G}_1+n_2 \bar{G}_2+n_3 \bar{G}_3+\dots=\sum_i n_i \bar{G}_i$$

или

$$G=n_1 \mu_1+n_2 \mu_2+n_3 \mu_3+\dots=\sum_i n_i \mu_i. \quad (\text{II.14})$$

Из-за особой значимости в термодинамике растворов парциальной молярной энергии Гиббса она обозначается μ_i и называется *химическим потенциалом* компонента раствора.

Производные экстенсивного свойства раствора по числу молей при постоянных температуре, давлении и составе называются *парциальными молярными* (мольными) *величинами*.

Согласно такому определению

$$\left(\frac{\partial N}{\partial n_i}\right)_{p, T, n_j}=\bar{V}_i ; \quad\left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{p, T, n_j}=\bar{H}_i ; \quad\left(\frac{\partial p}{\partial n_i}\right)_{p, T, n_j}=\bar{C}_{p, i} \quad \text { и т.д. }$$

Приведенные соотношения показывают, что парциальные молярные величины отражают изменение свойств раствора. По физическому смыслу они представляют собой *изменение экстенсивного свойства* раствора при добавлении 1 *моль* компонента к столь большому количеству раствора, что его концентрация не изменяется, или, что то же, добавлении к конечному количеству раствора бесконечно малого количества компонента и пересчету полученного эффекта на 1 *моль*. Таким образом, парциальные молярные величины могут принимать и отрицательные значения, что означает уменьшение общего экстенсивного свойства (например, объема) при добавлении к раствору i -го компонента в количестве 1 *моль*.

Пример 2. Зависимость свободной энергии расплава $FeO - Fe_2O_3$, содержащего 1 моль катионов, от ионных долей двух- и трехвалентного железа описывается уравнением

$$G_m = x_{Fe(II)}^+ \mu_{FeO}^0 + \frac{1}{2} x_{Fe(III)}^+ \mu_{Fe_2O_3}^0 - 48600 x_{Fe(II)}^+ x_{Fe(III)}^+, \text{ Дж / 1 моль катионов.}$$

Найти химические потенциалы компонентов.

При определении химических потенциалов по уравнению (П.13) свободную энергию произвольного количества раствора (в отличие от молярной ее называют полной) нужно представить как функцию чисел молей компонентов, в нашем случае как функцию n_{FeO} и $n_{Fe_2O_3}$. С этой целью заменим ионные доли Fe^{2+} и Fe^{3+} их значениями:

$$G_m = \frac{n_{FeO}}{n_{FeO} + 2n_{Fe_2O_3}} \cdot \mu_{FeO}^0 + \frac{1}{2} \cdot \frac{2n_{Fe_2O_3}}{n_{FeO} + 2n_{Fe_2O_3}} \cdot \mu_{Fe_2O_3}^0 - 48600 \cdot \frac{2n_{FeO}n_{Fe_2O_3}}{(n_{FeO} + 2n_{Fe_2O_3})^2}.$$

Полная свободная энергия G связана с G_m соотношением:

$$G = (n_{FeO} + 2n_{Fe_2O_3}) \cdot G_m,$$

так как в растворе, состоящем из оксидов FeO и Fe_2O_3 , содержится $n_{FeO} + 2n_{Fe_2O_3}$ молей катионов железа ($n_{Fe(II)}^+ = n_{FeO}$, $n_{Fe(III)}^+ = 2n_{Fe_2O_3}$).

Поэтому для полной свободной энергии имеем

$$G = n_{FeO} \mu_{FeO}^0 + n_{Fe_2O_3} \mu_{Fe_2O_3}^0 - 48600 \frac{2n_{FeO}n_{Fe_2O_3}}{n_{FeO} + 2n_{Fe_2O_3}}.$$

Дифференцированием последнего соотношения по числу молей FeO в растворе найдем химический потенциал монооксида железа:

$$\mu_{FeO} = \frac{\partial G}{\partial n_{FeO}} = \mu_{FeO}^0 - 48600 \frac{(n_{FeO} + 2n_{Fe_2O_3}) \cdot 2n_{Fe_2O_3} - 2n_{FeO}n_{Fe_2O_3}}{(n_{FeO} + 2n_{Fe_2O_3})^2} = \mu_{FeO}^0 - 486000 \frac{4n_{Fe_2O_3}^2}{(n_{FeO} + 2n_{Fe_2O_3})^2}$$

Так как отношение $\frac{2n_{Fe_2O_3}}{n_{FeO} + 2n_{Fe_2O_3}} = x_{Fe(III)}^+$, то окончательно получим

$$\mu_{FeO} = \mu_{FeO}^0 - 48600 \cdot (x_{Fe(III)}^+)^2.$$

Аналогично можно получить выражение и для химического потенциала второго компонента

$$\mu_{Fe_2O_3} = \mu_{Fe_2O_3}^0 - 97200 \cdot (x_{Fe(II)}^+)^2.$$

По аналогии с уравнениями, характеризующими чистое вещество:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -S; \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = C_p \text{ и т.д.,}$$

можно записать:

$$\left(\frac{\partial \bar{G}_i}{\partial T} \right)_{p, n_j} = -\bar{S}_i; \left(\frac{\partial \bar{H}_i}{\partial T} \right)_{p, n_j} = \bar{C}_{p,i} \text{ и т.д.,}$$

т.е. термодинамические соотношения сохраняются и для парциальных молярных величин. Поэтому химический потенциал можно определить следующим образом:

$$\mu_i = \bar{G}_i = \bar{H}_i - T\bar{S}_i \quad (\text{II.15})$$

или

$$\mu_i = \bar{H}_i + T(\partial\mu_i / \partial T). \quad (\text{II.16})$$

Уравнение (II.16) определяет температурную зависимость химического потенциала [см. часть I, 2.6, уравнение (I.96)]:

$$\frac{\partial(\mu_i / T)}{\partial T} = -\frac{\bar{H}_i}{T^2}. \quad (\text{II.17})$$

Дифференцируя уравнение (II.14), получим:

$$dG = \sum_i n_i d\mu_i + \sum_i \mu_i dn_i. \quad (\text{II.18})$$

С другой стороны из уравнения (II.9) для полного дифференциала энергии Гиббса при $p, T = \text{const}$ имеем

$$dG = \sum_i \mu_i dn_i. \quad (\text{II.19})$$

Левые части уравнений (II.18) и (II.19) идентичны. Таким образом, правые части этих уравнений равны между собой, и получаем

$$\sum_i n_i d\mu_i = 0 \quad (\text{II.20})$$

или в общем случае

$$\sum_i n_i d\bar{g}_i = 0. \quad (\text{II.21})$$

Уравнение (II.21) определяет связь между парциальными молярными свойствами компонентов раствора и называется *уравнением Гиббса-Дюгема*.

Если уравнения (II.12) и (II.21) поделить на $\sum_i x_i$, то для молярных свойств раствора будем иметь

$$g_m = \sum_i x_i \bar{g}_i, \quad (\text{II.22})$$

а уравнение Гиббса-Дюгема (II.21) в этом случае примет вид

$$\sum_i x_i d\bar{g}_i = 0. \quad (\text{II.23})$$

Понятие химического потенциала можно использовать и при термодинамическом описании многокомпонентной гетерогенной системы, где образование растворов в принципе невозможно.

Рассмотрим систему из k чистых компонентов, каждый из которых образует самостоятельную фазу. Тогда для каждого вещества системы

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_k} = \left(\frac{\partial G_i}{\partial n_i} \right)_{p, T} = \bar{G}_i = \mu_i = G_m^0,$$

то есть химический потенциал и молярная энергия Гиббса *одно и то же*.

Полный дифференциал энергии Гиббса всей гетерогенной системы

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, n_i} dp + \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, n_i} dT + \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p, T} dn_i = V dp - S dT + \sum \mu_i dn_i. \quad (*)$$

Из известного термодинамического соотношения

$$G = U + pV - TS$$

имеем

$$dG = dU + pdV + Vdp - TdS - SdT. \quad (**)$$

Подставив уравнение (**) в левую часть (*), получим

$$dU = TdS - pdV + \sum \mu_i dn_i. \quad (***)$$

Это уравнение называется *фундаментальным уравнением Гиббса*, поскольку постулирует закон сохранения энергии (первый закон термодинамики) для *открытой системы*, обменивающейся с окружающей средой теплотой, работой и веществом.

Парциальные молярные величины зависят от состава раствора. Эту зависимость можно найти, если известна зависимость общей величины соответствующего термодинамического свойства от состава. Для примера рассмотрим бинарный раствор и найдем \bar{g}_1 и \bar{g}_2 , если известна зависимость g от состава. Предположим, что графически эта зависимость выражается кривой, показанной на рис. П.2. На основании уравнения (П.22) для бинарного раствора, в котором $x_1 + x_2 = 1$, будем иметь

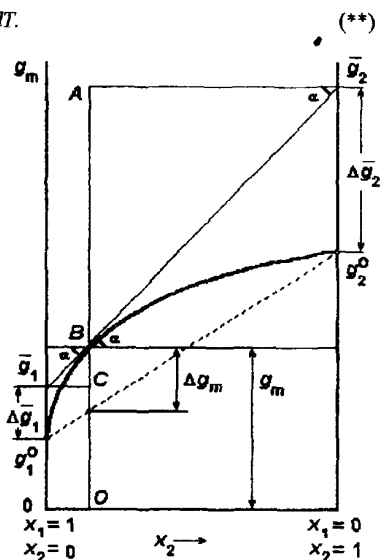


Рис. П.2. Схема определения парциальных величин:

----- механическая смесь или сумма
свойств смешиваемых компонентов
 $x_1g_1^0 + x_2g_2^0$ (аддитивность);
—— раствор

$$g_m = x_1 \bar{g}_1 + x_2 \bar{g}_2 \text{ или } g_m = (1 - x_2) \bar{g}_1 + x_2 \bar{g}_2. \quad (\text{II.24})$$

Дифференцирование уравнения (П.24) по x_2 дает

$$\left(\frac{\partial \varepsilon_m}{\partial x_2}\right)_{p,T} = \bar{g}_2 - \bar{g}_1 + (1-x_2) \left(\frac{\partial \bar{g}_1}{\partial x_2}\right)_{p,T} + x_2 \left(\frac{\partial \bar{g}_1}{\partial x_2}\right)_{p,T} \quad (\text{II.25})$$

Для двухкомпонентной системы можно записать: $\bar{g}_1 = f(x_2)$ и $\bar{g}_2 = f(x_2)$. Тогда

$$d\bar{g}_1 = (\partial \bar{g}_1 / \partial x_2)_{p,T} dx_2 \text{ и } d\bar{g}_2 = (\partial \bar{g}_2 / \partial x_2)_{p,T} dx_2.$$

С учетом этих выражений и в соответствии с уравнением (II.23) сумма двух последних слагаемых в правой части уравнения (II.25) равна нулю. Таким

образом, принимая во внимание соотношение (II.24), получим два уравнения, позволяющие выразить \bar{g}_1 и \bar{g}_2 через значения g_m и $(\partial g_m / \partial x_2)_{p,T}$:

$$\bar{g}_1 = g_m - x_2 \left(\frac{\partial g_m}{\partial x_2} \right)_{p,T}; \quad (\text{II.26})$$

$$\bar{g}_2 = g_m + (1 - x_2) \left(\frac{\partial g_m}{\partial x_2} \right)_{p,T}. \quad (\text{II.27})$$

Соотношения (II.26) и (II.27) лежат в основе простого графического метода определения \bar{g}_1 и \bar{g}_2 . Из рис. II.2 видно, что $\partial g_m / \partial x_2 = \tan \alpha$, а $OB = g_m$ для раствора, состав которого определяется точкой O . Соотношения $\bar{g}_1 = OB - BC$ и $\bar{g}_2 = OB + BA$ совпадают с уравнениями (II.26) и (II.27). Касательная к кривой $g_m = f(x_2)$ при заданном составе отсекает на осях ординат отрезки, отвечающие величинам \bar{g}_1 и \bar{g}_2 для этого состава. Величины g_1^0 и g_2^0 – молярные значения g_m для чистых компонентов при постоянных p и T .

Уравнению (II.26) можно придать вид, сходный с уравнением (II.27):

$$\bar{g}_1 = g_m + (1 - x_1) \left(\frac{\partial g_m}{\partial x_1} \right)_{p,T}. \quad (\text{II.28})$$

4.3. Относительные термодинамические функции

При термодинамическом описании раствора (энергия Гиббса, энтальпия, энтропия) приходится иметь дело не с полным значением соответствующего экстенсивного свойства, а с изменением его при образовании фазы соответствующего состава из чистых компонентов. В связи с этим вводят понятие об относительных термодинамических функциях.

Разность между парциальным молярным свойством компонента в растворе \bar{g}_i и молярным свойством чистого компонента g_i^0 называется *относительным парциальным молярным свойством* (см. рис. II.2)

$$\Delta \bar{g}_i = \bar{g}_i - g_i^0.$$

По физическому смыслу относительное парциальное молярное свойство представляет собой изменение молярного свойства при растворении компонента в количестве 1 моль в растворе данной концентрации. В связи с этим $\Delta \bar{g}_i$ называют просто *парциальной молярной величиной растворения* i -го компонента (например, $\Delta \bar{H}_i$ – парциальная молярная энтальпия растворения, $\Delta \bar{S}_i$ – парциальная молярная энтропия растворения и т.д.). Как и \bar{g}_i величина $\Delta \bar{g}_i$ является функцией состава раствора.

Наряду с относительными парциальными молярными величинами каждого из компонентов следует ввести понятие об *относительных интегральных молярных* свойствах раствора в целом:

$$\Delta g_m = g_m - \sum_i x_i g_i^0 = \sum_i x_i \bar{g}_i - \sum_i x_i g_i^0 = \sum_i x_i (\bar{g}_i - g_i^0) = \sum_i x_i \Delta \bar{g}_i. \quad (\text{II.29})$$

Величину относительного интегрального молярного свойства для двухкомпонентного раствора (см. рис. II.2) определяют следующим образом:

$$\Delta g_m = g_m - (x_1 g_1^0 + x_2 g_2^0) = x_1 \Delta \bar{g}_1 + x_2 \Delta \bar{g}_2. \quad (\text{II.30})$$

Здесь Δg_m - изменение экстенсивной величины при образовании раствора из чистых компонентов, поэтому её называют *молярной величиной смешения* (например, энтальпия смешения ΔH_m , энтропия смешения ΔS_m и др.).

Графическую зависимость $g_m = f(x_2)$, изображенную на рис. II. 2, представляют обычно в виде $\Delta g_m = f(x_2)$. Для этого ось абсцисс (ось составов) переносят на штриховую линию (рис. II.2).

Как видно из рис. II.3 величина Δg_m меняется от нуля до нуля и проходит через максимум для раствора с концентрацией, определяемой точкой D. Это значит, что смешение любых количеств чистого компонента не сопровождается каким-либо эффектом смешения. Образование же раствора состава D (этот состав зависит от природы смешиваемых компонентов) сопровождается максимальным эффектом смешения $(\Delta g_m)_{\max}$, при этом парциальные молярные эффекты растворения одинаковы $(\Delta \bar{g}_1)_D = (\Delta \bar{g}_2)_D$. Нетрудно видеть, что касательные, проведенные к кривой $\Delta g_m = f(x_2)$ при значениях $x_1=1$ и $x_2=1$ дают соответственно $(\Delta \bar{g}_2)_{\max}$, $\Delta \bar{g}_1 = 0$ и $(\Delta \bar{g}_1)_{\max}$, $\Delta \bar{g}_2 = 0$.

Это значит, что растворение вещества в бесконечно большом количестве растворителя сопровождается максимальным парциальным эффектом.

Соотношения между относительными парциальными и интегральными величинами описываются уравнениями вида (II.26)-(II.28)

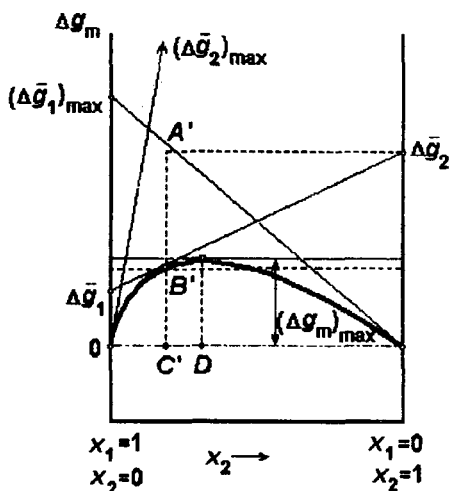


Рис. II.3. Зависимость функций смешения бинарного раствора от состава:
 — — — — — механическая смесь ($\Delta g_m=0$)
 ————— раствор

$$\Delta \bar{g}_1 = \Delta g_m + (1 - x_1) \left(\frac{\partial \Delta g_m}{\partial x_1} \right)_{p,T}; \quad (\text{II.31})$$

$$\Delta \bar{g}_2 = \Delta g_m + (1 - x_2) \left(\frac{\partial \Delta g_m}{\partial x_2} \right)_{p,T}. \quad (\text{II.32})$$

Если известна зависимость относительной парциальной молярной величины какого-либо компонента от состава, то зависимость относительной молярной величины Δg_m можно определить по уравнениям:

$$\Delta g_m = (1 - x_1) \int_0^{x_1} \frac{\Delta \bar{g}_1}{(1 - x_1)^2} \cdot dx_1, \quad (\text{II.33})$$

$$\Delta g_m = (1 - x_2) \int_0^{x_2} \frac{\Delta \bar{g}_2}{(1 - x_2)^2} \cdot dx_2.$$

Замечание. На рис. II.2 и II.3 приведены термодинамические характеристики таких растворов, образование которых сопровождается положительными относительными эффектами $\Delta g_m > 0$ и $\Delta \bar{g}_i > 0$. Существуют растворы, для которых $\Delta g_m < 0$ и $\Delta \bar{g}_i < 0$. Кроме того, такое интенсивное свойство как энтропия при образовании раствора может только увеличиваться $\Delta S_m > 0$ и $\Delta \bar{S}_i > 0$. Наоборот, энергия Гиббса может только уменьшаться, то есть $\Delta G_m < 0$ и $\Delta \bar{G}_i = \Delta \mu_i < 0$.

Пример 3. Зависимость молярной энтальпии смешения от молярной доли кремния в растворе Si-Mn описывается уравнением

$$\Delta H_m = -104,7x_{Si} + 104,7x_{Si}^3, \text{ кДж/моль.}$$

Определить парциальную молярную теплоту растворения марганца в растворе, содержащем 25% (мол.) Si.

Уравнение (II.31) запишем для парциальной энтальпии растворения марганца:

$$\Delta \bar{H}_{Mn} = \Delta H_m - x_{Si} \frac{\partial \Delta H_m}{\partial x_{Si}}.$$

Дифференцируем ΔH_m по x_{Si} : $\frac{\partial \Delta H_m}{\partial x_{Si}} = -104,7 + 314,1x_{Si}^2$.

Используя значение производной и уравнение для энтальпии смешения, будем иметь

$$\Delta H_m = -104,7x_{Si} + 104,7x_{Si}^3 + 104,7x_{Si} - 314,1x_{Si}^3 = -209,4x_{Si}^3.$$

Вычисляем $\Delta \bar{H}_{Mn}$ при $x_{Si}=25/100=0,25$: $\Delta \bar{H}_{Mn} = -209,4 \times 0,25^3 = -3,3 \text{ кДж/моль.}$

5. СОВЕРШЕННЫЕ РАСТВОРЫ

5.1. Термодинамические функции совершенного раствора

Свойства некоторых жидких растворов (главным образом растворов органических веществ) можно объяснить с термодинамических позиций, если принять, что химические потенциалы компонентов зависят от состава раствора, так же как и в смесях идеальных газов. Поэтому *совершенными* были названы растворы, для компонентов которых [см. часть I, уравнение I.131)]

$$\mu_i = \bar{G}_i = \mu_i^0(T, p) + RT \ln x_i. \quad (\text{II.34})$$

Относительная парциальная молярная энергия Гиббса (относительный химический потенциал) компонента в совершенном растворе

$$\begin{aligned} \Delta \bar{G}_i^{\text{сов}} &= \bar{G}_i - G_i^0 = RT \ln x_i, \\ \Delta \mu_i^{\text{сов}} &= \mu_i - \mu_i^0 = RT \ln x_i. \end{aligned} \quad (\text{II.35})$$

Величину свободной энергии Гиббса и её изменение при образовании двухкомпонентного совершенного раствора можно определить из уравнений

$$\begin{aligned} G_m^{\text{сов}} &= x_1 \mu_1^0 + x_2 \mu_2^0 + RT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2), \\ \Delta G_m^{\text{сов}} &= RT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2). \end{aligned} \quad (\text{II.36})$$

Из представлений о характеристических функциях следует

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -S \text{ или } \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p = -\Delta S.$$

Тогда на основании уравнений (II.36) для вычисления энтропии и её изменения при образовании 1 моль совершенного раствора из чистых компонентов (энтропии смешения) в изобарических условиях получаем:

$$\begin{aligned} S_m^{\text{сов}} &= x_1 S_1^0 + x_2 S_2^0 - R(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2), \\ \Delta S_m^{\text{сов}} &= -R(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2). \end{aligned} \quad (\text{II.37})$$

Для парциальной молярной энтропии растворения компонента справедливо

$$\left(\frac{\partial \Delta G_i}{\partial T} \right)_p = -\Delta \bar{S}_i$$

и тогда из уравнения (II.35) вытекает $\Delta \bar{S}_i^{\text{сов}} = -R \ln x_i$.

Величины относительных парциальных и молярных энергии Гиббса, энтальпии и энтропии связаны между собой соотношениями:

$$\Delta \bar{G}_i = \Delta \bar{H}_i - T \Delta \bar{S}_i; \quad \Delta G_m = \Delta H_m - T \Delta S_m. \quad (\text{II.38})$$

Из уравнений (П.35)–(П.38) видно, что для раствора: $\Delta \bar{H}_i^{\text{сов}} = 0$; $\Delta H_m^{\text{сов}} = 0$, то есть совершенный раствор образуется без теплового эффекта, поэтому

$$\Delta \bar{G}_i^{\text{сов}} = -T \Delta \bar{S}_i^{\text{сов}} \quad \text{и} \quad \Delta G_m^{\text{сов}} = -T \Delta S_m^{\text{сов}}. \quad (\text{П.39})$$

Известно, что $\left(\frac{\partial \bar{G}}{\partial p}\right)_T = V$ и соответственно $\left(\frac{\partial \Delta \bar{G}_i}{\partial p}\right)_T = \Delta \bar{V}_i$. Для

совершенного раствора $\Delta \bar{G}_i^{\text{сов}} = RT \ln x_i$ и отсюда

$$\Delta \bar{V}_i^{\text{сов}} = RT \left(\frac{\partial \ln x_i}{\partial p} \right)_T = 0,$$

так как x_i не зависит от давления. Следовательно, образование совершенного раствора не сопровождается изменением объёма: $\Delta \bar{V}_i^{\text{сов}} = 0$, $\Delta V_m^{\text{сов}} = 0$.

Итак, в термодинамике растворов совершенным называют раствор, теплота смешения и изменение объёма при образовании которого равны нулю, а изменение энтропии равно энтропии смешения идеальных газов.

В таблице П.1 приведены термодинамические характеристики совершенного раствора.

Таблица П.1
Термодинамические функции совершенного раствора

g	\bar{g}_i	$\Delta \bar{g}_i = \bar{g}_i - g_i^0$	$g_m = \sum x_i \bar{g}_i$	$\Delta g_m = g_m - \sum x_i g_i^0$
V	V_i^0	0	$\sum x_i V_i^0$	0
H	H_i^0	0	$\sum x_i H_i^0$	0
S	$S_i^0 - R \ln x_i$	$-R \ln x_i$	$\sum x_i S_i^0 - R \sum x_i \ln x_i$	$-R \sum x_i \ln x_i$
G	$\mu_i^0 + RT \ln x_i$	$RT \ln x_i$	$\sum x_i \mu_i^0 + RT \sum x_i \ln x_i$	$RT \sum x_i \ln x_i$

5.2. Свойства совершенного раствора

Давление насыщенного пара. Для бинарных растворов жидких органических веществ, близких по своей химической природе, Рауль экспериментально нашёл, что при постоянной температуре парциальное давление p_i компонента i в газовой фазе связано с мольной долей x_i этого вещества в растворе линейным соотношением, которое теперь называют *законом Рауля*

$$p_i = p_i^0 \cdot x_i, \quad (\text{П.40})$$

где p_i^0 – давление насыщенного пара чистого жидкого компонента, величина которого при заданной температуре определяется уравнением Клаузиуса-Клапейрона.

В бинарном растворе

$$x_1 = (1 - x_2); \quad p_1 = p_1^0 \cdot x_1 = p_1^0 \cdot (1 - x_2),$$

поэтому относительное понижение давления насыщенного пара растворителя можно представить в виде

$$\frac{p_1^0 - p_1}{p_1^0} = \frac{\Delta p_1}{p_1^0} = x_2. \quad (\text{II.41})$$

Эмпирические соотношения Рауля (II.40) и (II.41) можно получить, если предположить, что пар – смесь идеальных газов, а жидкость – совершенный раствор. Условием равновесия жидкости и пара является равенство химических потенциалов для каждого из компонентов в этих фазах

$$\mu_i^{\text{жс}} = \mu_i^n$$

или

$$\mu_i^{0\text{жс}} + RT \ln x_i = \mu_i^{0n} + RT \ln p_i.$$

Отсюда получаем

$$RT \ln p_i = RT \ln x_i + \mu_i^{\text{жс}} - \mu_i^{0n}.$$

Поскольку для чистого компонента $x_i=1$, а давление насыщенного пара равно p_i^0 , можно записать:

$$\mu_i^{0\text{жс}} = \mu_i^{0n} + RT \ln p_i^0.$$

Откуда следует $\mu_i^{0\text{жс}} - \mu_i^{0n} = RT \ln p_i^0$ и поэтому

$$RT \ln p_i = RT \ln p_i^0 + RT \ln x_i,$$

что приводит к искомому результату – закону Рауля в виде уравнения (II.40).

Общее давление пара бинарного совершенного раствора можно найти из соотношения

$$p = p_1 + p_2 = p_1^0 x_1 + p_2^0 x_2 = p_1^0 (1 - x_2) + p_2^0 x_2.$$

После простых преобразований получаем

$$p = p_1^0 + (p_2^0 - p_1^0) x_2.$$

На рис. II.4. представлена графическая зависимость общего давления и давлений паров компонентов от состава двухкомпонентного совершенного раствора при постоянной температуре.

Пример 4. Зависимость давления пара чистых железа и хрома от температуры описывается уравнениями:

$$\lg p_{\text{Fe}}^0 = -19710 / T - 1,271 \lg T + 10,39 \quad (\text{бар; выше } T_m = 1812 \text{ K}),$$

$$\lg p_{\text{Cr}}^0 = -20400 / T - 1,821 \lg T + 1,820 \quad (\text{бар; выше } T_m = 2123 \text{ K}).$$

Растворы железо-хром являются совершенными. Вычислить общее давление пара при 2223 K над раствором, содержащим 20% Cr.

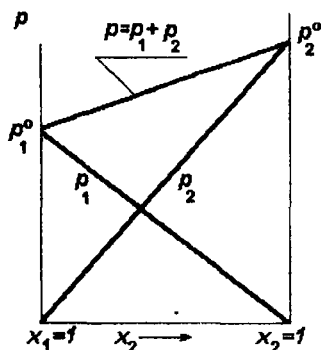


Рис. II.4. Выполнение закона Рауля для двухкомпонентного совершенного раствора при $T=\text{const}$

Вычисляем давления паров железа и хрома при температуре 2223 К

$$\lg p_{Fe}^0 = -19710 / 2223 - 1,27 \lg 2223 + 10,39 = -2,727, \quad p_{Fe}^0 = 1,875 \cdot 10^{-3} \text{ бар};$$

$$\lg p_{Cr}^0 = -20400 / 2223 - 1,82 \lg 2223 + 1,820 = -1,918, \quad p_{Cr}^0 = 12,078 \cdot 10^{-3} \text{ бар}.$$

Общее давление пара над раствором вычислим по формуле

$$p = p_{Fe}^0 + (p_{Cr}^0 - p_{Fe}^0) x_{Cr} = 1,875 \cdot 10^{-3} + (12,078 \cdot 10^{-3} - 1,875 \cdot 10^{-3}) \frac{20 / 52}{20 / 52 + 80 / 55,85} = 4,038 \cdot 10^{-3} \text{ бар}.$$

Растворение и выделение (кристаллизация) компонентов раствора. Зависимость растворимости твердых тел в жидкостях от температуры можно установить, рассматривая равновесие компонента насыщенного раствора и твердого растворяемого вещества. Условием этого равновесия является равенство химических потенциалов растворяющегося вещества в твердой фазе и в насыщенном растворе:

$$\mu_i^{нас} = \mu_i^{0мс} \quad (\text{II.42})$$

Для компонента совершенного раствора и чистого твердого вещества можно записать

$$\begin{aligned} \mu_i^{нас} &= \bar{H}_i^{нас} - T \bar{S}_i^{нас}; \\ \mu_i^{0мс} &= H_i^{0мс} - T S_i^{0мс}. \end{aligned} \quad (\text{II.43})$$

В соответствии с формулами таблицы II.1 для энтальпии и энтропии i -го компонента насыщенного раствора будем иметь

$$\begin{aligned} \bar{H}_i^{нас} &= H_i^{0жс}; \\ \bar{S}_i^{нас} &= S_i^{0жс} - R \ln x_i^{нас}. \end{aligned} \quad (\text{II.44})$$

После подстановки (II.44) в формулу (II.43) с учетом (II.42) получаем

$$\bar{S}_i^{нас} - S_i^{0мс} = \frac{\bar{H}_i^{нас} - H_i^{0мс}}{T} = \frac{H_i^{0жс} - H_i^{0мс}}{T}$$

или

$$\ln x_i^{нас} = -\frac{\Delta_m H_i}{RT} + \frac{\Delta_m S_i}{R}, \quad (\text{II.45})$$

где $\Delta_m H_i = H_i^{0жс} - H_i^{0мс}$ и $\Delta_m S_i = S_i^{0жс} - S_i^{0мс}$ — есть молярные энтальпия и энтропия плавления i -го компонента.

Дифференцирование (II.45) по температуре дает

$$\left(\frac{\partial \ln x_i^{нас}}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta_m H_i}{RT^2}.$$

При небольших давлениях растворимость твердых тел в жидкостях практически не зависит от давления. Поэтому для двухкомпонентного совершенного раствора будем иметь

$$\frac{d \ln x_2^{нас}}{dT} = \frac{\Delta_m H_2}{RT^2}. \quad (\text{II.46})$$

Уравнение (П.46) известно под названием *уравнения Шредера*. Так как $\Delta_m H_2 > 0$, то при образовании совершенного раствора растворимость твердого вещества в жидкости всегда должна увеличиваться с ростом температуры.

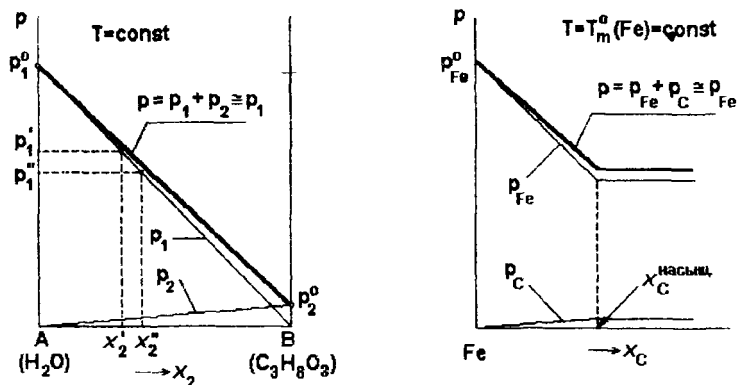


Рис. П.5. Совершенные растворы нелетучего вещества в «летучем» растворителе

Рассмотрим бинарный совершенный раствор, растворитель которого обладает намного большим значением давления насыщенного пара, чем растворенное вещество ($p_1^0 \gg p_2^0$). Например, глицерин хорошо растворяется в воде и при 100°C давление насыщенного пара воды составляет $p_1^0 = 760 \text{ мм рт. ст.}$, а глицерина — $\approx 0,2 \text{ мм рт. ст.}$. Аналогичное соотношение $p_1^0 \gg p_2^0$ имеет место и для растворов углерода в жидком железе. Например, при 1600°C $p_1^0 = 15,9 \text{ Па}$, $p_2^0 \approx 10^{-6} \text{ Па}$. В этих случаях газовая фаза над водным раствором глицерина состоит практически из паров воды (см. рис. П.5), а над железоуглеродистым расплавом — из паров железа, то есть $p = p_1 + p_2 \approx p_1 < p_1^0$.

Ранее, при анализе фазового равновесия чистых веществ (см. часть I, 2.7) показано, как на диаграмме состояния (см. рис. I.9 и П.6) определяют температуры кипения и температуры кристаллизации. Из рис. П.6 видно, что для чистого растворителя температура кипения T_v^0 и температура кристаллизации $T_{кр}^0$ зависят от внешнего давления $p_{вн}$ и определяются абсциссами точек пересечения изобары $p_{вн}$ с линиями фазового равновесия жидкость-пар OB и твердое вещество-жидкость OA . При растворении в этой жидкости нелетучего вещества давление паров растворителя уменьшается до p_1' при концентрации x_2' , p_1'' при x_2'' и т.д. Это приводит к смещению линий фазового равновесия (линии $O'B'$, $O''B''$, $O'A'$ и $O''A''$ на рис. П.6), а

следовательно, при заданном внешнем давлении $P_{вн}$ температура кипения растворов увеличивается, соответственно, до T'_v и T''_v , а температура кристаллизации растворов понижается до T'_{kr} и T''_{kr} .

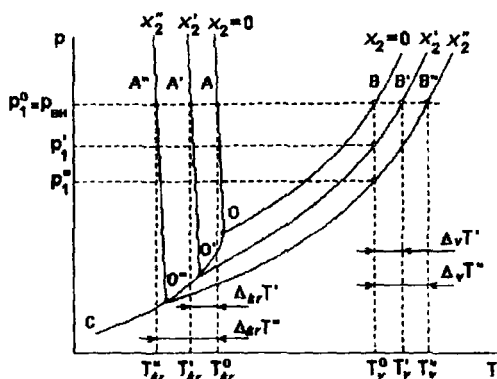


Рис. П.6. Повышение температуры кипения и понижения температуры кристаллизации растворов нелетучих веществ

ния $\Delta_v T$ и понижение температуры кристаллизации $\Delta_{kr} T$ от концентрации раствора описываются однотипными формулами. Найдем изменение температуры кристаллизации совершенного раствора $(T_{kr}^{p-p} - T_{kr}^0)$. Это величина отрицательная. Опустив индексы, будем иметь для положительной величины *понижения* температуры кристаллизации

$$\Delta_{kr} T = T^0 - T.$$

Зависимость понижения температуры кристаллизации растворителя совершенного раствора от концентрации может быть получена при интегрировании уравнения (П.46). После разделения переменных будем иметь

$$d \ln x_1 = \frac{\Delta_m H_1}{RT^2} dT, \quad (\text{П.47})$$

где $\Delta_m H_1$ — молярная энтальпия плавления растворителя.

При интегрировании последнего соотношения (левой части в пределах от T^0 до T , правой части от $x_1=1$ до x_1) получим

$$\ln x_1 = - \frac{\Delta_m H_1}{R} \cdot \frac{T^0 - T}{T^0 T}.$$

Из последнего уравнения находим:

$$\Delta_{kr} T = T^0 - T = - \frac{RT^0 T}{\Delta_m H_1} \ln x_1. \quad (\text{П.48})$$

Строго говоря и кипение раствора и, особенно, кристаллизация протекают в интервале температур (см. часть III. "Фазовые равновесия"). Поэтому здесь говорится о температурах начала кипения и кристаллизации. Кроме того для простоты рассматривается частный случай, когда при замерзании раствора образуются кристаллы чистого растворителя и тройные точки O' и O'' для раствора находятся на линии OC фазового равновесия твердый растворитель—газообразный растворитель.

Зависимость повышения температуры кипения

6. РАЗБАВЛЕННЫЕ РАСТВОРЫ

6.1. Отклонения от закона Рауля. Закон Генри

Реальные растворы в подавляющем большинстве не являются совершенными растворами, то есть не подчиняются закону Рауля, причем известны как положительные, так и отрицательные отклонения от этого закона. Если давление пара над реальным раствором больше, чем над идеальным совершенным раствором такого же состава, отклонения от закона Рауля называются *положительными*, а если меньше – *отрицательными*. Знак и величина отклонения зависят от природы растворителя и растворенного вещества. На рис. П.7 представлены зависимости от состава общего давления и давлений паров компонентов бинарного раствора, когда справедлив закон Рауля или имеют место отрицательные и положительные отклонения от него.

Физической причиной таких отклонений является различие энергий межчастичного взаимодействия между односортными частицами (атомами, молекулами, ионами) $A-A$ (ϵ_{11}), $B-B$ (ϵ_{22}) и разноразнотными $A-B$ (ϵ_{12}). Именно представления о межчастичных взаимодействиях и методы статистической физики являются основой современных количественных теорий растворов. Под энергией взаимодействия выбранной пары частиц ϵ_{ij} понимают энергию, необходимую для разрыва связи и взятую с обратным знаком. Поэтому притяжению частиц отвечает отрицательная энергия $\epsilon_{ij} < 0$, отталкиванию – положительная $\epsilon_{ij} > 0$. Для чистых компонентов $\epsilon_{11} < 0$, $\epsilon_{22} < 0$. При образовании растворов замещения энергия пары разноразнотных частиц в общем случае не только отличается от энергий пар односортных частиц, но может быть и положительной. В растворах внедрения с ограниченной растворимостью даже $\epsilon_{22} > 0$, что является суммарным эффектом всех межчастичных взаимодействий.

Соотношение $\epsilon_{11} \approx \epsilon_{22} \approx \epsilon_{12}$ характерно для бинарного совершенного раствора, который образуется без объемного ($\Delta V = 0$) и теплового ($\Delta H = 0$) эффектов. Если в разноразнотной паре $A-B$ частицы притягиваются друг к другу с большей силой, чем в парах $A-A$ и $B-B$, то раствор образуется с уменьшением объема $\Delta V < 0$, выделением теплоты $\Delta H < 0$, а давлением паров характеризуется отрицательными отклонениями от закона Рауля. В противном случае имеют место положительные отклонения от закона Рауля ($\Delta V > 0$, $\Delta H > 0$), то есть при образовании раствора объем увеличивается, а теплота поглощается.

Как видно из рис. II.7 для разбавленных реальных растворов (концентрационные области I и II) давление паров растворителя практически не отличается от предсказываемого законом Рауля, однако для растворенного вещества кривая зависимости давления паров от состава весьма

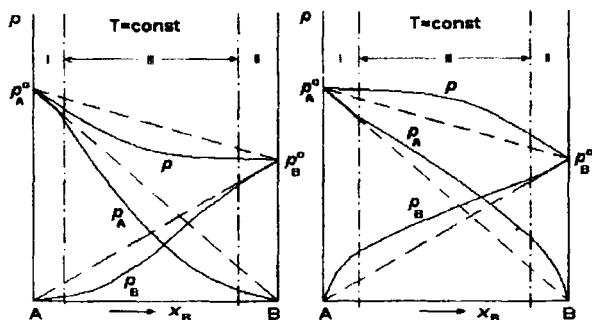


Рис. II.7. Зависимость давлений паров компонентов над бинарным раствором от концентрации раствора для случая отрицательных и положительных отклонений от закона Рауля:

I, II - область разбавленных растворов;

III - концентрированные растворы

щей из уравнения Гиббса-Дюгема (II.23). Используем в качестве парциальной молярной величины химический потенциал компонента идеального газа $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln p_i$ и после дифференцирования подставим в уравнение (II.23):

$$x_1 RT d \ln p_1 + x_2 RT d \ln p_2 = 0 \quad (\text{II.49})$$

или

$$d \ln p_2 = - \frac{x_1}{x_2} d \ln p_1 = - \frac{x_1}{x_2} \cdot \frac{dp_1}{p_1} \quad (\text{II.50})$$

Дифференцируя выражение (II.40), получаем

$$dp_1 = p_1^0 dx_1 \quad (\text{II.51})$$

Объединяя уравнения (II.50) и (II.51), будем иметь

$$d \ln p_2 = - \frac{x_1}{x_2} \cdot \frac{p_1^0 dx_1}{p_1} = - \frac{dx_1}{x_2}$$

В бинарном растворе $dx_1 = -dx_2$, поэтому

$$d \ln p_2 = \frac{dx_2}{x_2} = d \ln x_2, \quad (\text{II.52})$$

отсюда

$$\ln p_2 = \ln x_2 + \ln k_2, \quad (\text{II.53})$$

то есть как и для растворителя в разбавленных растворах должна быть линейная зависимость упругости паров растворенного вещества от его кон-

сильно отличается от прямой закона Рауля.

Выведем зависимость давления пара растворенного вещества от его концентрации, если для пара растворителя справедлив закон Рауля (II.40). Для этого воспользуемся связью между изменениями давлений пара растворителя и пара растворенного вещества, следующе-

центрации в растворе. Однако, при интегрировании уравнения (II.52) не следует какой-либо информации о численном значении постоянной интегрирования. Она может быть определена из экспериментальных данных по изучению зависимости $p_2 = f(x_2)$ в соответствии с условием

$$\lim_{x_2 \rightarrow 0} \left(\frac{p_2}{x_2} \right) = k_2.$$

Поэтому результат потенцирования уравнения (II.53) записывают как

$$p_2 = k_2 x_2 \quad (\text{II.54})$$

Уравнение (II.54) представляет собой закон Генри: *давление насыщенного пара растворенного вещества в разбавленном растворе пропорционально его молярной доле*. Множитель k_2 называют коэффициентом (константой) Генри. Закон Генри установлен опытным путем на основании данных о растворимости газов в жидкостях.

Графическая интерпретация этого закона представлена на рис. II.8

прямой линией 2 и означает, что при малых концентрациях криволинейная зависимость p_2 от x_2 может быть без существенных погрешностей заменена линейной, причем экстраполяция этой прямой до $x_2=1$ дает численное значение постоянной Генри k_2 .

Таким образом, если в двухкомпонентном растворе для одного из компонентов справедлив закон Генри, то в этой же области составов для другого компонента выполняется закон Рауля. Это вытекает из соотношения Гиббса-Дюгема. Растворы, подчиняющиеся закону Генри, носят название *идеальных разбавленных* или *предельно разбавленных*.

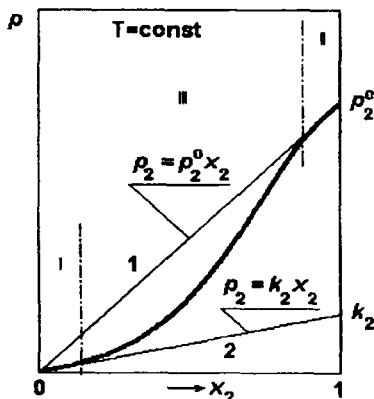


Рис. II.8. Зависимость давления пара растворенного вещества от состава раствора:

I, II - области составов идеального разбавленного раствора, где выполняются законы Рауля (1) и Генри (2)

6.2. Термодинамические функции разбавленного раствора

При термодинамическом описании жидких растворов, в которых содержание одного из компонентов (растворителя) значительно превышает содержания других (растворенных веществ), будем обозначать первый индексом 1, остальные индексом i , где $i=2,3,\dots$

В идеальном разбавленном растворе стандартным состоянием для растворителя является состояние самого чистого растворителя ($\mu_1 = \mu_1^0$ при $x_1 = 1$), а его химический потенциал выражается уравнением

$$\mu_1 = \mu_1^0 + RT \ln x_1.$$

Выражение для химических потенциалов компонентов раствора, подчиняющихся закону Генри, можно получить следующим образом. Если пар ведет себя как идеальный газ, то при равновесии

$$\mu_i^* = \mu_i^{\text{п}} = \mu_i^0 + RT \ln p_i. \quad (\text{II.55})$$

Подставляя значение давления из закона Генри (II.54), имеем

$$\mu_i^* = \mu_i^0 + RT \ln k_i + RT \ln x_i$$

или

$$\mu_i = \mu_i^*(T, p) + RT \ln x_i, \quad (\text{II.56})$$

где μ_i^* — химический потенциал i -го компонента в его стандартном состоянии. Стандартное состояние растворенного вещества определяется экстраполяцией прямой, соответствующей закону Генри, до пересечения с ординатой (чистое растворенное вещество). Таким образом, стандартное состояние растворенного вещества при отклонениях от закона Рауля оказывается гипотетическим, в котором давление пара определяется величиной постоянной Генри ($p_2^* = k_2$ при $x_2 = 1$ на рис. II.8). Это стандартное состояние можно определить только по поведению растворенного вещества в очень разбавленном растворе.

Относительные парциальные и интегральные эффекты образования идеального раствора из чистых компонентов могут быть определены с использованием выражений для химических потенциалов. Например, энергия Гиббса 1 моль бинарного идеального раствора с учетом выражений (II.24) и (II.56) будет равна

$$G_m^{\text{ид}} = x_1 \mu_1 + x_2 \mu_2 = x_1 \mu_1^0 + x_2 \mu_2^* + RT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2). \quad (\text{II.57})$$

Тогда изменение энергии Гиббса при образовании идеального раствора из чистых компонентов составит

$$\Delta G_m^{\text{ид}} = (x_1 \mu_1 + x_2 \mu_2) - (x_1 \mu_1^0 + x_2 \mu_2^0) = x_2 (\mu_2^* - \mu_2^0) + RT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2).$$

В этой формуле множитель $(\mu_2^* - \mu_2^0)$ в первом слагаемом определяет изменение химического потенциала при переходе 1 моль чистого растворенного вещества в стандартное состояние — гипотетический (условный, реально не существующий) чистый компонент. Второе слагаемое, $-T \cdot \Delta S_{\text{см}}^{\text{ид}}$. При этом энтропия смешения для идеального разбавленного раствора такая же как для совершенного

$$\Delta S_{\text{см}}^{\text{сов}} = \Delta S_{\text{см}}^{\text{ид}} = -R(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2),$$

тогда как *изменения энтропии* при образовании раствора из чистых компонентов разные:

$$\begin{aligned}\Delta S_m^{\text{сов}} &= -R(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2), \\ \Delta S_m^{\text{ид}} &= x_2(S_2^* - S_2^0) - R(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2).\end{aligned}\quad (\text{II.58})$$

Принципиально важные соотношения получаются для объемных и тепловых эффектов при образовании идеальных растворов. Используя соотношения

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S, \quad G = H - TS, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V,$$

можно показать, что относительные парциальные молярные объем и энтальпия растворения для растворителя равны нулю:

$$\Delta \bar{V}_1 = \bar{V}_1 - V_1^0 = 0;$$

$$\Delta \bar{H}_1 = \bar{H}_1 - H_1^0 = 0,$$

а для растворенного вещества не равны нулю, но величины постоянные, не зависящие от концентрации,

$$\Delta \bar{V}_2 = \bar{V}_2 - V_2^0 = V_2^* - V_2^0 = \text{const};$$

$$\Delta \bar{H}_2 = \bar{H}_2 - H_2^0 = H_2^* - H_2^0 = \text{const}.$$

Отсюда следует, что объемный и тепловой эффекты образования идеальных растворов из чистых компонентов являются линейными функциями концентрации растворенного вещества

$$\begin{aligned}\Delta V_m^{\text{ид}} &= x_1 \Delta \bar{V}_1 + x_2 \Delta \bar{V}_2 = (V_2^* - V_2^0) x_2; \\ \Delta H_m^{\text{ид}} &= x_1 \Delta \bar{H}_1 + x_2 \Delta \bar{H}_2 = (H_2^* - H_2^0) x_2.\end{aligned}\quad (\text{II.59})$$

Такие простые соотношения можно считать справедливыми для разбавленных реальных растворов. Они существенно усложняются для реальных концентрированных растворов.

Основные термодинамические характеристики многокомпонентных идеальных растворов сведены в табл. II.2.

В заключении следует отметить следующее обстоятельство. При интерпретации формулы (II.56)

$$\mu_2 = \mu_2^* + RT \ln x_2 \quad (*)$$

вводится понятие стандартного, гипотетического состояния растворенного вещества, относительно которого определяются все свойства. Это уравнение справедливо лишь для разбавленных реальных растворов. Известно, что в разбавленных растворах концентрации, выраженные различными способами, находятся между собой в линейной зависимости.

Например, в практической металлургии концентрации определяются массовыми процентами y_i . Для бинарного металлического сплава

$$x_2 = \frac{\frac{y_2}{A_2}}{\frac{y_1}{A_1} + \frac{y_2}{A_2}},$$

где A_i - атомная масса компонента. В случае разбавленного двухкомпонентного раствора $y_2 \ll y_1 \approx 100$, поэтому

$$x_2 \approx \frac{A_1}{100 A_2} y_2 = \text{const} \cdot y_2. \quad (**)$$

Таблица П.2

Термодинамические функции идеального разбавленного раствора

g	g_i	$\Delta \bar{g}_i = \bar{g}_i - g_i^0$	$g_m = \sum x_i \bar{g}_i$	$\Delta g_m = g_m - \sum x_i \bar{g}_i$
V	V_1^0 V_i^*	0 $V_i^* - V_i^0$	$x_1 V_1^0 + \sum x_i V_i^*$	$\sum x_i (V_i^* - V_i^0)$
H	H_1^0 H_i^*	0 $H_i^* - H_i^0$	$x_1 H_1^0 + \sum x_i H_i^*$	$\sum x_i (H_i^* - H_i^0)$
S	$S_1^0 - R \ln x_1$ $S_i^* - R \ln x_i$	$-R \ln x_1$ $(S_i^* - S_i^0) - R \ln x_i$	$x_1 S_1^0 + \sum x_i S_i^* -$ $-R(x_1 \ln x_1 + \sum x_i \ln x_i)$	$\sum x_i (S_i^* - S_i^0) -$ $-R(x_1 \ln x_1 + \sum x_i \ln x_i)$
G	$\mu_1^0 + RT \ln x_1$ $\mu_i^* + RT \ln x_i$	$RT \ln x_1$ $(\mu_i^* - \mu_i^0) + RT \ln x_i$	$x_1 \mu_1^0 + \sum x_i \mu_i^* +$ $+ RT(x_1 \ln x_1 + \sum x_i \ln x_i)$	$\sum x_i (\mu_i^* - \mu_i^0) +$ $+ RT(x_1 \ln x_1 + \sum x_i \ln x_i)$

В химии концентрация жидких растворов определяется молярностью c_i (моль/л), причем для бинарного раствора (если взять 1 литр раствора)

$$x_2 = \frac{c_2}{n_1 + c_2} = \frac{c_2}{\frac{1000d - c_2 M_2}{M_1} + c_2},$$

где n_1 - число молей растворителя в 1 л раствора; d - плотность раствора, г/см³; M_i - молярные массы компонентов, г/моль. Для разбавленного раствора

$$n_1 \gg c_2, 1000d \gg c_2 M_2,$$

поэтому

$$x_2 \approx \frac{M_1}{1000d} c_2 \approx \text{const}^* \cdot c_2. \quad (***)$$

Если соотношения (**) и (***) подставить в формулу (*), получим

$$\mu_2 = \mu_2^* + RT \ln \text{const} + RT \ln y_2 = \mu_2^{**} + RT \ln y_2,$$

$$\mu_2 = \mu_2^* + RT \ln \text{const}^* + RT \ln c_2 = \mu_2^{***} + RT \ln c_2.$$

Получились выражения для химического потенциала, который определяется относительно других стандартных состояний. Это идеальный однопро-

центрированный раствор или идеальный одномолярный раствор. Некоторые реальные растворы такой концентрации могут и не быть идеальными, тогда стандартное состояние гипотетическое (см. рис. II.9).

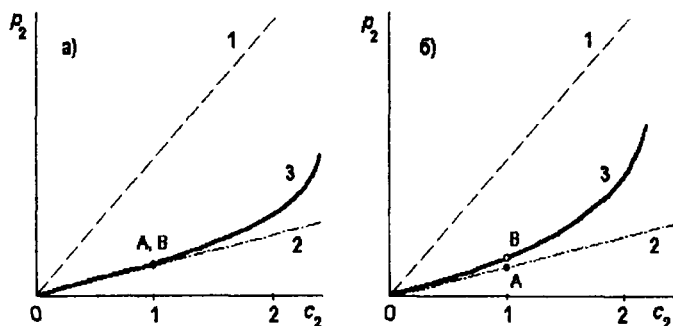


Рис. II.9. Определение реального (а) и гипотетического (б) стандартного состояния: 1 - закон Рауля; 2 - закон Генри; 3 - кривая реального давления пара над раствором.

А - стандартное состояние; В - реальный одномолярный раствор

6.3. Свойства идеального разбавленного раствора

Понижение температуры кристаллизации растворителя раствора. Ранее с использованием закона Рауля была получена формула (II.48) для расчета понижения температуры кристаллизации совершенного раствора нелетучего вещества в летучем растворителе. Эта формула может быть использована и для реальных растворов с небольшой концентрацией нелетучего вещества, поскольку для растворителя в таких растворах справедлив закон Рауля. Для разбавленных растворов уравнение (II.48) может быть существенно упрощено и приведено к виду, удобному для практического использования.

Первое упрощение связано с тем, что температура кристаллизации растворителя из раствора T мало отличается от температуры кристаллизации чистого растворителя T^0 . Считая $T \approx T^0$, получим

$$\Delta_{kr}T \cong - \frac{R(T^0)^2}{\Delta_m H_1} \ln x_1$$

или для двухкомпонентного раствора

$$\Delta_{kr}T = - \frac{R(T^0)^2}{\Delta_m H_1} \ln(1 - x_2). \quad (\text{II.60})$$

Второе упрощение связано с тем, что для разбавленного раствора $x_2 \ll 1$, поэтому $\ln(1 - x_2) \approx -x_2$. Тогда будем иметь

$$\Delta_{kr}T = \frac{R(T^0)^2}{\Delta_m H_1} x_2. \quad (\text{II.61})$$

Последнее упрощение связано с определением концентрации нелетучего вещества моляльностью \tilde{m}_2 . По определению для бинарного раствора

$$x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = \frac{\tilde{m}_2}{\frac{1000}{M_1} + \tilde{m}_2},$$

для разбавленного раствора $n_1 \gg n_2$, поэтому

$$x_2 \approx \frac{\tilde{m}_2 M_1}{1000}, \quad (\text{II.62})$$

где M_1 - молекулярная масса растворителя.

Тогда уравнение (II.61) с учетом выражения (II.62) приводит к соотношению

$$\Delta_{kr}T = \frac{R(T^0)^2 M_1}{1000 \cdot \Delta_m H_1} \tilde{m}_2 = K \tilde{m}_2, \quad (\text{II.63})$$

где $K = \frac{R(T^0)^2 M_1}{1000 \Delta_m H_1}$ - криоскопическая постоянная растворителя или молярное понижение температуры кристаллизации раствора. Криоскопическая постоянная является свойством растворителя, от природы растворенного вещества не зависит и приводится в справочниках.

Уравнение (II.63) справедливо для достаточно разбавленных растворов, однако на практике оно широко используется при приготовлении антифризов - достаточно концентрированных водных растворов с требуемой (ниже 0°C) температурой замерзания. Если массы компонентов раствора в граммах m_1 и m_2 , то моляльность

$$\tilde{m}_2 = \frac{\frac{m_2}{M_2}}{\frac{m_1}{M_1}} \times 1000 = \frac{1000 m_2}{M_2 m_1}.$$

Из последнего соотношения и уравнения (II.63) следует

$$\frac{m_2}{m_1} = \frac{\Delta_{kr}T \cdot M_2}{1000 \cdot K}.$$

На использовании этого уравнения основан криоскопический метод экспериментального определения молекулярной массы растворенного вещества (криоскопия):

$$M_2 = \frac{1000 K}{\Delta_{kr}T} \cdot \frac{m_2}{m_1}. \quad (\text{II.64})$$

Раствор нелетучего вещества кипит при более высокой температуре, чем чистый летучий растворитель. Повышение температуры кипения определяется формулой, аналогичной уравнению (II.63)

$$\Delta_v T = \frac{R(T_v^0)^2 M_1}{1000 \cdot \Delta_v H_1} \tilde{m}_2 = E \tilde{m}_2,$$

где T_v^0 - температура кипения чистого растворителя, M_1 и $\Delta_v H_1$ - его молекулярная масса и молярная энтальпия испарения. Величина E , зависящая только от природы растворителя, называется *эбулиоскопической постоянной*. Экспериментальный метод определения молекулярной массы нелетучего вещества по повышению температуры кипения называется *эбулиоскопией*.

Пример 5. Определить температуру начала кристаллизации олова из раствора Sn-Mg, содержащего 0,833 г магния на 100 г олова, если температура плавления олова 505 K, а энтальпия плавления 7200 Дж/моль.

Температура начала кристаллизации связана с понижением температуры кристаллизации растворителя следующим образом: $T = T^0 - \Delta_{kr} T$.

Для определения $\Delta_{kr} T$ по формуле (II.63) необходимо знать криоскопическую постоянную олова. Вычисляем её по формуле

$$K = \frac{R(T^0)^2 M_1}{1000 \cdot \Delta_m H_1} = \frac{8,314 \cdot 505^2 \cdot 119}{1000 \cdot 7200} = 35 \text{ K / моль}.$$

Подставляя найденное значение криоскопической постоянной и приведенные в условии задачи количества магния и олова в формулу (II.64), получим

$$\Delta_{kr} T = \frac{35 \cdot 1000 \cdot 0,833}{24,3 \cdot 100} = 12 \text{ K},$$

найдем температуру начала кристаллизации олова из расплава

$$T = 505 - 12 = 493 \text{ K}.$$

Растворимость газов в жидкостях. Растворы газов в жидкостях представляют другой крайний случай по сравнению с растворами нелетучих веществ в жидкостях. В этом случае $p_2 \gg p_1$, и поэтому общее давление над раствором составит $p \approx p_2$. Растворимость газов в жидкостях невелика, растворы сильно разбавлены, поэтому чаще всего концентрация растворенного газа выражается молярностью c_2 или массовым процентом y_2 . В разбавленных растворах газов в низкотемпературных жидкостях (вода, органические растворители) химический потенциал газа в растворе запишем в виде $\mu_2 = \mu_2^{***} + RT \ln c_2$. Условием равновесия будет равенство химических потенциалов

$$\mu_2^{p-p} = \mu_2^{223}$$

или

$$\mu_2^{***} + RT \ln c_2 = \mu_2^0 + RT \ln p_2. \quad (\text{II.65})$$

Приведем уравнение (II.65) к виду

$$\ln \frac{c_2}{p_2} = \frac{\mu_2^0 - \mu_2^{***}}{RT} = \ln k_2,$$

или

$$c_2 = k_2 p_2. \quad (\text{П.66})$$

Уравнение (П.66) является математическим выражением закона Генри, устанавливающего связь между концентрацией растворенного газа и его давлением над раствором при постоянной температуре. Коэффициент растворимости Генри k_2 зависит от температуры. Обычно для низкотемпературных жидкостей растворимость газов уменьшается с повышением температуры и становится равной или близкой к нулю при температуре кипения (см. рис. П.10, а).

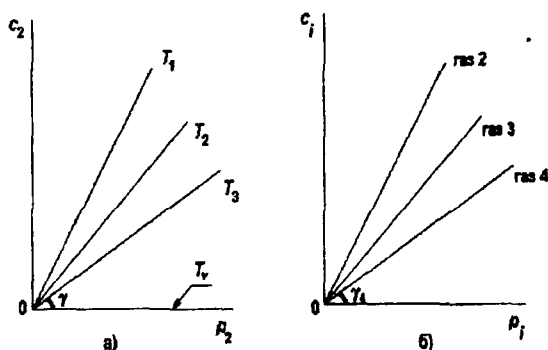


Рис. П.10. Графическая иллюстрация закона Генри для растворимости газов в жидкостях: а) растворимость газа при разных температурах $T_1 < T_2 < T_3 < T_v$; $\langle \langle \lg \gamma \rangle \rangle = (k_2)^{T_3}$; $(k_2)^{T_v} \approx 0$; б) растворимость разных газов при постоянной температуре $k_2 > k_3 > k_4$

компонентов этой смеси растворяется независимо от других в соответствии с характерным для него коэффициентом растворимости Генри k_i и парциальным давлением p_i (см. рис. П.10, б):

$$c_i = k_i p_i. \quad (\text{П.67})$$

Выражение (П.67) называется законом Генри-Дальтона.

Закону Генри можно придать и другие математические формы. Например, после подстановки в уравнение (П.66)

$$p_2 = \frac{n_2}{V_{(газ)}} RT = c_{2(газ)} RT,$$

где $c_{2(газ)}$ - молярная концентрация растворяющегося вещества в газовой фазе, получим

$$\frac{c_{2(ж)}}{c_{2(газ)}} = k_2 RT = \alpha. \quad (\text{П.68})$$

В этой формуле α - коэффициент растворимости Оствальда, характеризующий распределение вещества между жидкой и газообразной фазами. Используя соотношение

$$c_2 = \frac{n'_2}{V_{(ж)}} = \frac{p_2 V'_2}{RT V_{(ж)}},$$

можно показать, что $\frac{V'_2}{V_{(ж)}} = \alpha$, где n'_2 - число молей газа, растворенного в жидкости объёмом $V_{(ж)}$; V'_2 - объём, который занимал бы этот газ в газовой фазе при давлении p_2 и температуре T . Следовательно, коэффициент Оствальда величина безразмерная и определяет объём газа, растворившегося в единице объёма жидкости. Коэффициент Оствальда зависит от температуры, поэтому в справочниках (см. табл. П.3) чаще всего приводится значение коэффициента абсорбции (поглощения) Бунзена, β - измеренный при нормальных условиях (1 атм и 273 К) объём газа, растворившегося в единице объёма жидкости. Поэтому

$$\alpha = \beta \frac{T}{273}. \quad (\text{П.69})$$

Таблица П.3

Растворимость некоторых газов в воде

Газ	Коэффициент растворимости	Температура, °C						
		0	10	20	30	40	50	60
CO ₂	β	1,713	1,194	0,878	0,665	0,530	0,436	0,359
	α	1,713	1,238	0,942	0,738	0,608	0,516	0,438
N ₂	β	0,0236	0,0196	0,0160	0,0140	0,0125	0,0113	0,0102
	α	0,0236	0,0197	0,0172	0,0155	0,0143	0,0134	0,0124
O ₂	β	0,0489	0,0380	0,0310	0,0261	0,0231	0,0209	0,0195
	α	0,0489	0,0394	0,0333	0,0290	0,0265	0,0247	0,0238
NH ₃	β	1300	910	710	595	-	-	-
	α	1300	943	762	660	-	-	-

Количественное описание растворимости простых двухатомных газов (N₂, O₂, H₂ и др.) в жидких металлах имеет важное практическое значение в металлургии. Этот процесс характеризуется некоторыми особенностями из-за диссоциации газов при их растворении в таких высокотемпературных жидкостях. Равновесие процесса растворения, например, азота в жидком железе можно описать уравнением

$$\frac{1}{2} N_{2(жж)} = [N]_{Fe}.$$

Из условия равновесия

$$\frac{1}{2} \mu_{N_2}^{жж} = \mu_N^{p-p}$$

и выражения для химического потенциала азота в жидком расплаве

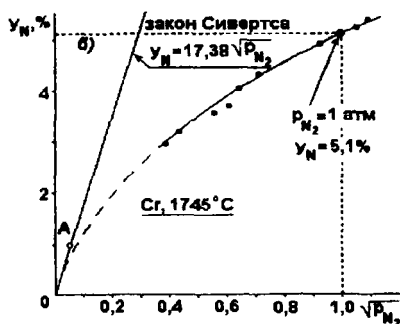
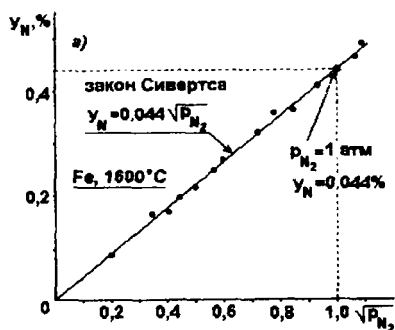


Рис. П.11. Экспериментальное исследование растворимости азота в жидких железе (а) и хроме (б)

растворителями.

Определим соотношение равновесных концентраций растворенного вещества в двух несмешивающихся растворителях. Обозначим μ_2^I химический потенциал растворенного вещества в одном растворителе, а μ_2^{II} - в другом. При равновесии $\mu_2^I = \mu_2^{II}$. Если оба раствора разбавленные, то $\mu_2 = \mu_2^{***} + RT \ln c_2$. Следовательно,

$$\ln \frac{c_2^I}{c_2^{II}} = \frac{\mu_2^{***II} - \mu_2^{***I}}{RT} = \ln k, \quad \frac{c_2^I}{c_2^{II}} = k. \quad (\text{П.70})$$

Уравнения (П.70) - закон распределения Нернста: отношение равновесных концентраций вещества, растворенного в двух несмешивающихся между собой растворителях, есть величина постоянная при данной температуре и называется коэффициентом распределения k . Концентрацию растворов можно определять и в других единицах и, если растворы разбавленные, их отношение будет величиной постоянной при неизменной температуре, хотя

$$\mu_N = \mu_N^{**} + RT \ln y_N$$

получим

$$y_N = k_N \sqrt{p_{N_2}}.$$

Это соотношение называют *законом Сиверта* (законом квадратного корня). В отличие от закона Генри закон Сиверта довольно часто не выполняется даже при небольших давлениях, а значит и при небольших концентрациях газа в металле. Например, растворы водорода и азота в железе являются идеальными до очень высоких давлений газа (см. рис. П.11, а). Для растворов азота в хроме уже в сильно разбавленных растворах имеют место заметные отклонения от закона Сиверта (см. рис. П.11, б).

Закон распределения. Часто встречаются жидкости, которые не растворяются друг в друге. Если их слить в одну ёмкость, то из-за разности плотностей они расслаиваются. При наличии третьего вещества, способного растворяться в этих обеих жидкостях, оно распределится между

величина коэффициента распределения будет другой. В форме (II.70) закон справедлив в том случае, когда молекулярные массы распределяющегося вещества одинаковы в обоих растворителях. Если же в одном из растворителей происходит ассоциация растворенных молекул, то закон распределения будет иметь вид:

$$\frac{c_2^I}{(c_2^{II})^n} = k, \quad (\text{II.71})$$

где $n = M_2^I / M_2^{II}$ – отношение молекулярных масс растворенного вещества в сопряженных растворах.

Закон распределения является основой расчета процессов экстрагирования – извлечения вещества из раствора с помощью другого растворителя, несмешивающегося с первым. Экстрагирование широко используется на практике для избирательного извлечения ценного вещества из многокомпонентных растворов или для очистки жидкостей от вредных примесей.

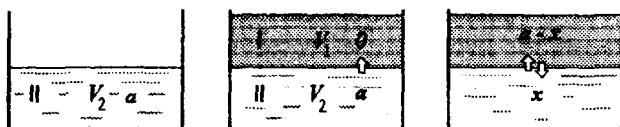


Рис. II.12. К расчету процесса экстрагирования

Пусть a моль растворенного вещества находилось в растворителе II (рис. II.12). После приливания чистого растворителя I (экстрагента) и достижения равновесия в исходном растворе осталось x моль растворенного вещества, а $(a - x)$ моль перешло в экстрагент. Пренебрегая незначительными для разбавленных растворов изменениями объемов V_1 и V_2 , получим для равновесных концентраций:

$$c_2^I = \frac{a - x}{V_1}, \quad c_2^{II} = \frac{x}{V_2}. \quad (\text{II.72})$$

Используя закон распределения Нернста

$$k = \frac{c_2^I}{c_2^{II}} = \frac{(a - x)V_2}{xV_1},$$

найдем количество оставшегося в исходном растворе II вещества

$$x = a \frac{V_2}{V_2 + kV_1}. \quad (\text{II.73})$$

Эффективность экстрагирования может быть легко оценена, если уравнение (II.73) переписать в таком виде: $x = \frac{a}{1 + k(V_1/V_2)}$. Из этого соотношения следует, что чем больше коэффициент распределения между экстрагентом I и растворителем II и чем больше отношение V_1/V_2 , тем эффективнее про-

цесс экстрагирования. Тем не менее добиться существенно полного извлечения можно при $V_1 \rightarrow \infty$, что технологически и экономически нецелесообразно. Поэтому на практике используется многократное экстрагирование.

Если в вышеприведенном примере удалить экстрагент вместе с перешедшим в него веществом и добавить порцию свежего экстрагента такого же объема V_1 , то остаток растворенного вещества в исходном растворе после повторного экстрагирования составит

$$x_2 = x_1 \frac{V_2}{V_2 + kV_1} = a \left(\frac{V_2}{V_2 + kV_1} \right)^2.$$

Если процесс экстрагирования провести n раз, то количество растворенного вещества в исходном растворе составит

$$x_n = a \left(\frac{V_2}{V_2 + kV_1} \right)^n. \quad (\text{II.74})$$

Анализ уравнения (II.74) показывает, что x_n быстро убывает с ростом n .

Пример 6. Коэффициент распределения этилового спирта между четыреххлористым углеродом и водой равен 0,0244. Каковы будут концентрации (моль/л) спирта в равновесных растворах, если 0,1 моль спирта распределяются между 300 мл воды и 500 мл CCl_4 .

В условиях нет указаний на различие в молекулярных массах растворенного вещества в равновесных растворах; поэтому для решения воспользуемся уравнением (II.70), причем первым будем считать тот растворитель, который вначале упомянут в условии (CCl_4).

Обозначим через x количество спирта (моль), перешедшего в четыреххлористый углерод; тогда $c'_2 = \frac{x \cdot 1000}{500}$. В воду перейдет оставшееся количество спирта, равное $(0,1-x)$ моль, следовательно,

$$c''_2 = \frac{(0,1-x) \cdot 1000}{300}.$$

Подставив c'_2 и c''_2 в уравнение (II.79), получим

$$\frac{x \cdot 300}{500 \cdot (0,1-x)} = 0,024,$$

откуда $x = 0,0039$. Тогда

$$c'_2 = \frac{0,0039 \cdot 1000}{500} = 0,0078 \text{ моль/л}$$

и

$$c''_2 = \frac{0,0961 \cdot 1000}{300} = 0,3203 \text{ моль/л}.$$

7. НЕИДЕАЛЬНЫЕ РАСТВОРЫ

7.1. Активность. Стандартное состояние

Как уже отмечалось совершенные и идеальные растворы характеризуются простыми зависимостями свойств (в том числе и таких важных как химические потенциалы) от концентраций компонентов. Наиболее яркая частная иллюстрация этого факта, подтверждаемая всеми экспериментами, представлена на рис. II.7 и II.8. Однако, как видно из этих же рисунков, зависимости давлений паров от состава для *реальных концентрированных* растворов весьма существенно отличаются от простейших линейных законов Рауля и Генри. Эти зависимости сложные и немонотонные (имеется точка перегиба), а в некоторых случаях отклонения от закона Рауля могут быть и знакопеременными. Это значит, что и зависимости химических потенциалов компонентов от их концентраций не могут быть такими же простыми, как у совершенных растворов

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln x_i \quad (\text{II.75})$$

или идеальных (разбавленных)

$$\mu_1 = \mu_1^0 + RT \ln x_1, \quad (\text{II.76})$$

$$\mu_2 = \mu_2^* + RT \ln x_2, \quad (\text{II.77})$$

$$\mu_2 = \mu_2^{**} + RT \ln y_2, \quad (\text{II.78})$$

$$\mu_2 = \mu_2^{***} + RT \ln c_2. \quad (\text{II.79})$$

Определить теоретически зависимость свойств реальных растворов от концентрации в рамках формальной (феноменологической) термодинамики невозможно. Для этого необходимо использовать аппарат статистической физики, определяющий законы поведения совокупности огромного числа частиц, задавая при этом расположение частиц в пространстве (модель раствора) и учитывая межчастичное взаимодействие.

В рамках же формальной термодинамики *Льюис Г.Н.* в 1907 г. предложил химический потенциал любого компонента любого *реального раствора* определять формулой

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_{j \neq i}} = \mu_i^{\text{ст}} + RT \ln a_i, \quad (\text{II.80})$$

характеризующейся введением двух (новых) понятий: *относительной термодинамической активности* i -го компонента раствора a_i и *стандартного состояния* этого компонента. Формальное сохранение математической простоты формулы (II.80) неизбежно связано со сложной зависимостью

$$a_i = f(T, p, x_1, x_2, \dots),$$

то есть активность компонента зависит от температуры, давления, состава. Для изобарно-изотермических условий активность зависит только от состава. Связь между активностью компонента и его концентрацией в растворе удобно представить в виде $a_i = \gamma_i x_i$, $a_i = f_i y_i$, где γ_i , f_i – коэффициенты активности, определяющие характер и степень отклонения раствора от идеального аналога (совершенного и идеального раствора).

Из уравнения (II.80) следует, что $\mu_i = \mu_i^{\text{ст}}$ при $a_i = 1$. Такое состояние называется *стандартным состоянием* и вопрос об изменении μ_i сводится к экспериментальному определению вида функции $a_i = f(x_1, x_2, \dots)$, либо коэффициента активности $\gamma_i = \varphi(x_1, x_2, \dots)$, поэтому выбор стандартного состояния – это выбор удобной точки отсчета для вычисления активности и зависимости химического потенциала от состава раствора. Кроме того, стандартное состояние целесообразно выбирать так, чтобы в предельном случае, при достаточно большом разбавлении, формула (II.80) для реального раствора переходила в одну из формул (II.75)–(II.79). Это значит, что в любом растворе для растворителя надо положить $\mu_1^{\text{ст}} = \mu_1^0$, то есть за стандартное состояние *всегда* следует выбирать чистый растворитель

$$\mu_1 = \mu_1^0 + RT \ln a_1. \quad (\text{II.81})$$

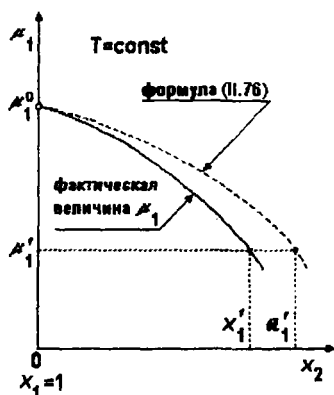


Рис. II.13. Стандартное состояние и активность растворителя

Для концентрированных растворов $a_1 \neq x_1$, но в сильно разбавленных растворах $x_1 \rightarrow 1$ и $a_1 = x_1$, а формула (II.81) переходит в формулу (II.76). Это обстоятельство иллюстрируется рис. II.13, из которого следует, что для получения правильного значения химического потенциала растворителя следует в формулу (II.81) подставлять не действительную концентрацию, например, x_1' , а фиктивное её значение a_1' . Другими словами, *активность растворителя представляет собой такую концентрацию его, при которой в совершенном растворе он имеет такой же химический потенциал, что и в реальном растворе*. Это означает, что давление насыщенного пара растворителя над реальным раствором определяется соотношением

$$p_1 = p_1^{\text{ст}} a_1, \quad (\text{II.82})$$

где $p_1^{\text{ст}} = p_1^0$.

Уравнение (II.82) называется *обобщенным законом Рауля*. Отличие активности растворителя от его концентрации принято характеризовать коэффициентом активности

$$\gamma_1 = \frac{a_1}{x_1}.$$

Для приведенного на рис. П.13 примера $a_1 < x_1$ и $\gamma_1 < 1$, что соответствует отрицательным отклонениям от закона Рауля (или от свойств совершенно-го раствора).

Для растворенного вещества выбор стандартного состояния неодо-значен и определяется такими обстоятельствами как существованием неограниченной растворимости компонентов, способом определения кон-центрации и возможности использования для определения свойств рас-творенного вещества закона Генри.

Рассмотрим возможные способы выбора стандартного состояния.

1. Если компоненты неограниченно растворяются друг в друге, то как и для растворителя для растворенного вещества при определении $\mu_2^{\text{ст}}$ можно выбрать чистый компонент. Тогда будут справедливыми следую-щие соотношения:

$$\begin{aligned} \mu_2 &= \mu_2^0 + RT \ln a_2^R; \quad \gamma_2^R = \frac{a_2^R}{x_2}; \\ \text{при } x_2 \rightarrow 1 \quad a_2^R &\rightarrow x_2 \text{ и } \gamma_2^R \rightarrow 1; \\ p_2 &= p_2^{\text{ст}} a_2^R, \quad p_2^{\text{ст}} = p_2^0. \end{aligned} \quad (\text{П.83})$$

Индекс R указывает на выполнение закона Рауля при $x_2 \rightarrow 1$.

Следующие три случая связаны с использованием закона Генри, сле-довательно с отождествлением $\mu_2^{\text{ст}}$ с одним из μ_2^* в формулах (П.77)-(П.79).

2. Если концентрацию растворенного вещества выражать мольной долей x_2 , то согласно формуле (П.77)

$$\mu_2^{\text{ст}} = \mu_2^*,$$

то есть за стандартное выбирается состояние *гипотетического* (реально не существующего) чистого растворенного вещества, свойства которого опре-деляются экстраполяцией свойств растворенного вещества в идеальном растворе до $x_2=1$. Например, на рис.П.8 величина k_2 в этом случае считае-ся «давлением насыщенного пара» гипотетического чистого второго ком-понента. Коэффициент активности в этом случае (индекс H указывает на выполнимость закона Генри при $x_2 \rightarrow 0$)

$$\gamma_2^H = \frac{a_2^H}{x_2}$$

и справедливы такие соотношения:

при $x_2 \rightarrow 0$ $a_2^H \rightarrow x_2$ и $\gamma_2^H \rightarrow 1$, то есть раствор становится иде-альным;

$\gamma_2^H < 1$ – отрицательные отклонения от закона Генри (положительные от закона Рауля);

$\gamma_2^H > 1$ – положительные отклонения от закона Генри (отрицательные от закона Рауля);

обобщенный закон Генри запишется в виде:

$$p_2 = p_2^{ст*} a_2^H, \quad p_2^{ст*} = k_2. \quad (\text{II.84})$$

3. Если концентрацию выражать массовым процентом y_2 , то $\mu_2^{ст} = \mu_2^{**}$ (II.78) и стандартным является состояние растворенного вещества в однопроцентном идеальном растворе ($y_2=1\%$). Коэффициент активности

$$f_2^{\%} = \frac{a_2^{\%}}{y_2}$$

и выполняются следующие соотношения:

при $y_2 \rightarrow 0$ $a_2^{\%} \rightarrow y_2$ и $f_2^{\%} \rightarrow 1$;

$$p_2 = p_2^{ст**} a_2^{\%}, \quad (\text{II.85})$$

где $p_2^{ст**} = p_2^{1\%ид}$ – упругость паров растворенного вещества над 1%-ным идеальным раствором.

4. Когда концентрация выражается молярностью c_2 , то $\mu_2^{ст} = \mu_2^{***}$ (II.79) и за стандартное принимается состояние растворенного вещества в идеальном растворе с концентрацией $c_2=1$ моль/л. Коэффициент активности

$$f_2^c = \frac{a_2^c}{c_2}$$

и выполняются соотношения:

при $c_2 \rightarrow 0$ $a_2^c \rightarrow c_2$ и $f_2^c \rightarrow 1$;

$$p_2 = p_2^{ст***} a_2^c, \quad p_2^{ст***} = p_2^{1 \text{ моль/л ид}} \quad (\text{II.86})$$

Заметим здесь, что при первом из вышеперечисленных способе за стандартное выбирается реальное состояние вещества, при втором - всегда гипотетическое. В двух других случаях стандартные состояния могут быть и гипотетическими и реально существующими. Проиллюстрируем это несколькими примерами.

На рис. II.14 представлены термодинамические характеристики для растворенного вещества в случае, когда стандартным состоянием для него является реально существующий раствор с концентрацией $c_2=1$ моль/л (четвертый способ). Действительно, в интервале концентраций от 0 до $\sim c_2^*$ формула (II.79) дает «правильное» значение химического потенциала μ_2 , следовательно в этом интервале концентраций $a_2^c = c_2$ и $f_2^c = 1$, то есть

раствор идеальный. Как видно из этого рисунка $c_2^* > c_2^{\text{СТ}} = 1$ моль/л. Растворы с концентрацией $c_2 > c_2^*$ уже не идеальные и для получения «правильного» значения μ_2 в формулу (П.79) нужно подставлять активность a_2^c . Например, концентрированный раствор $c_2 \approx 2,8$ моль/л характеризуется активностью $a_2^c \approx 3,5$, причем $a_2^c > c_2^*$, следовательно $f_2 > 1$, что свидетельствует о положительных отклонениях от закона Генри. На рис. П.15 раствор также характеризуется положительными отклонениями от закона Генри ($a_2 > c_2, f_2 > 1$). Однако, предельная концентрация c_2^* , ниже которой раствор идеальный ($a_2 = c_2, f_2 = 1$), теперь меньше 1 моль/л. Поэтому стандартным состоянием для растворенного вещества является гипотетический идеальный раствор с $c_2 = 1$ моль/л, свойства которого идентичны реальному раствору с концентрацией $c_2^{\text{СТ}} \approx 0,8$ моль/л.

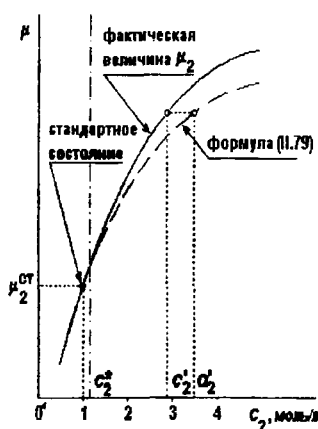


Рис. П.14. Реальное стандартное состояние

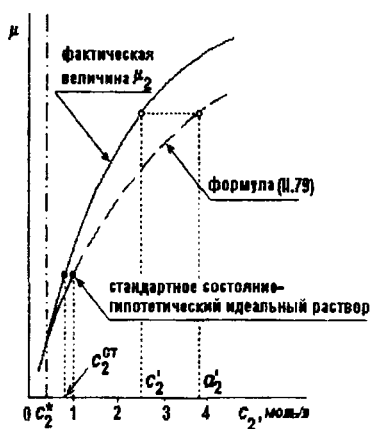


Рис. П.15. Гипотетическое стандартное состояние

Аналогичные рассуждения можно провести на графиках зависимости давления паров растворенного вещества от его концентрации. Например, растворы азота в жидком железе (см. рис. П.11, а) являются идеальными до очень высоких давлений азота. Поэтому стандартное состояние - реально существующий 1%-ный раствор, характеристика которого при 1873 К может быть получена либо экстраполяцией прямой на рис. П.11, а до $y_N = 1\%$, либо расчетом по уравнению Сиверта:

$$y_N = 0,044 \sqrt{p_{N_2}(\text{атм})}, \quad p_{N_2}^{\text{СТ}} = p_{N_2}^{1\%} = \left(\frac{1}{0,044} \right)^2 \approx 516 \text{ атм.}$$

Напротив, раствор азота в хrome характеризуется большими отклонениями от идеального уже при низких давлениях азота (см. рис. П.11, б). Поэтому

стандартным для азота можно взять гипотетический 1%-ный идеальный раствор, для которого

$$p_{N_2}^{\text{ст}} = p_{N_2}^{1\%} = \left(\frac{1}{17,38} \right)^2 = 3,31 \cdot 10^{-3} \text{ атм.}$$

7.2. Экспериментальные методы определения активности

Количественное описание термодинамических свойств неидеальных растворов и равновесия с их участием возможно при условии, если известны активности компонентов как функции температуры и состава. Ниже рассмотрены некоторые экспериментальные методы определения активности в зависимости только от состава при заданной температуре.

Определение активности по данным о давлении насыщенного пара. Для неидеальных растворов произвольной концентрации справедливым является обобщенный закон Рауля-Генри (П.82)-(П.86)

$$p_i = p_i^{\text{ст}} a_i. \quad (\text{П.87})$$

Например, если за стандартное состояние выбирается чистый компонент, то уравнение (П.87) принимает вид

$$p_i = p_i^0 a_i^R; \quad (\text{П.88})$$

если же стандартное состояние - гипотетический чистый компонент, получаемый экстраполяцией свойств бесконечно разбавленного раствора, то

$$p_i = k_i a_i^H; \quad (\text{П.89})$$

наконец, если стандартное состояние <<1%-ный идеальный раствор>>, то

$$p_i = p_i^{1\% \text{ид}} a_i^{\%}. \quad (\text{П.90})$$

Обобщенные законы (П.88) и (П.89) отличаются от их идеальных аналогов тем, что оба применимы во всем интервале составов. В предельных областях они переходят в идеальные законы Рауля (П.40) и Генри (П.54).

Пример 7. В бинарном жидком растворе цинка в олове (Sn-Zn) давление насыщенного пара цинка при температуре 973 К имеет следующие значения при различной концентрации цинка в растворе:

x_{Zn}	0,05	0,10	0,15	0,20	0,30	0,40	0,50
p_{Zn} , кПа	0,551	1,086	1,605	2,124	3,114	3,992	4,744

Давление насыщенного пара над чистым жидким цинком при этой же температуре

$$p_{Zn}^0 = 7,984 \text{ кПа.}$$

Определить значения активности и коэффициентов активности цинка в растворе при указанных концентрациях для стандартных состояний: чистое вещество, гипотетический чистый компонент и однопроцентный идеальный раствор.

А. Определяем активности цинка в растворе Sn-Zn по отношению к стандартному состоянию <<чистый жидкий цинк>> по формуле $a_{Zn}^R = p_{Zn} / p_{Zn}^0 = p_{Zn} / 7,984$. Под-

ставляя в это выражение значение p_{Zn} , получаем величины активности цинка a_{Zn}^R . Коэффициент активности цинка для этого стандартного состояния $\gamma_{Zn}^R = a_{Zn}^R / x_{Zn}$. Результаты расчетов активности a_{Zn}^R и коэффициента γ_{Zn}^R в растворе Sn-Zn при 973 K приведены в табл. П.4.

Из полученных данных следует, что коэффициент активности цинка в растворе Sn-Zn во всем интервале составов больше единицы. Следовательно, в этих расплавах цинк показывает положительные отклонения от закона Рауля.

Таблица П.4

**Результаты расчетов активности цинка
относительно разных стандартных состояний**

x_{Zn}	0	0,05	0,10	0,15	0,20	0,30	0,40	0,50	1
p_{Zn} , кПа	0	0,551	1,086	1,605	2,124	3,114	3,992	4,744	7,984
a_{Zn}^R	0	0,069	0,136	0,201	0,266	0,390	0,500	0,594	1
γ_{Zn}^R	1,39	1,38	1,36	1,34	1,33	1,30	1,25	1,19	1
a_{Zn}^H	0	0,050	0,098	0,144	0,191	0,280	0,359	0,427	0,718
γ_{Zn}^H	1	1	0,980	0,960	0,956	0,934	0,898	0,854	0,718
y_{Zn}	0	2,82	5,77	8,86	12,10	19,10	26,86	35,52	100
$a_{Zn}^{\%}$	0	2,755	5,430	8,025	10,62	15,57	19,96	23,72	39,92
$f_{Zn}^{\%}$	1	0,977	0,941	0,906	0,878	0,815	0,743	0,668	0,400
$\frac{x_{Zn}}{x_{Sn}}$	0	0,053	0,111	0,176	0,250	0,429	0,667	1,000	∞
$\ln \gamma_{Zn}^R$	0,329 (0,329)*	0,322 (0,320)	0,307 (0,308)	0,293 (0,296)	0,285 (0,283)	0,262 (0,254)	0,223 (0,220)	0,174 (0,177)	0 (0)
$\ln \gamma_{Sn}^R$	0	$2,4 \cdot 10^{-4}$	$12,2 \cdot 10^{-4}$	$29,4 \cdot 10^{-4}$	$5,71 \cdot 10^{-3}$	$1,56 \cdot 10^{-2}$	0,034	0,070	-
γ_{Sn}^R	1	≈ 1	1,001	1,003	1,006	1,016	1,035	1,073	-
a_{Sn}^R	1	0,950	0,901	0,853	0,805	0,711	0,621	0,536	0

* скорректированные в соответствии с проведенной кривой значения $\ln \gamma_{Zn}^R$.

В. Для расчета активности по отношению к стандартному состоянию <<гипотетический чистый жидкий цинк>> необходимо определить постоянную Генри k_{Zn} . Определить эту величину в данном конкретном случае можно четырьмя способами. Один из них связан с экстраполяцией свойства бесконечно разбавленного раствора до $x_{Zn}=1$, то есть по положению точки пересечения линии закона Генри (касательной к кривой $p_{Zn} = f(x_{Zn})$ в точке $x_{Zn}=0$) с ординатой для $x_{Zn}=1$ (см. рис. П.8). Однако, определение положения касательной (см. рис. П.16, задача а и г) связано с большой субъективной ошибкой, что приводит к неточному определению k_{Zn} . Два других способа

связаны с асимптотическим приближением кривой $p_{Zn} = f(x_{Zn})$ к прямой закона Генри, что позволяет использовать для определения k_{Zn} условие

$$k_{Zn} = \lim_{x_{Zn} \rightarrow 0} \left(\frac{p_{Zn}}{x_{Zn}} \right).$$

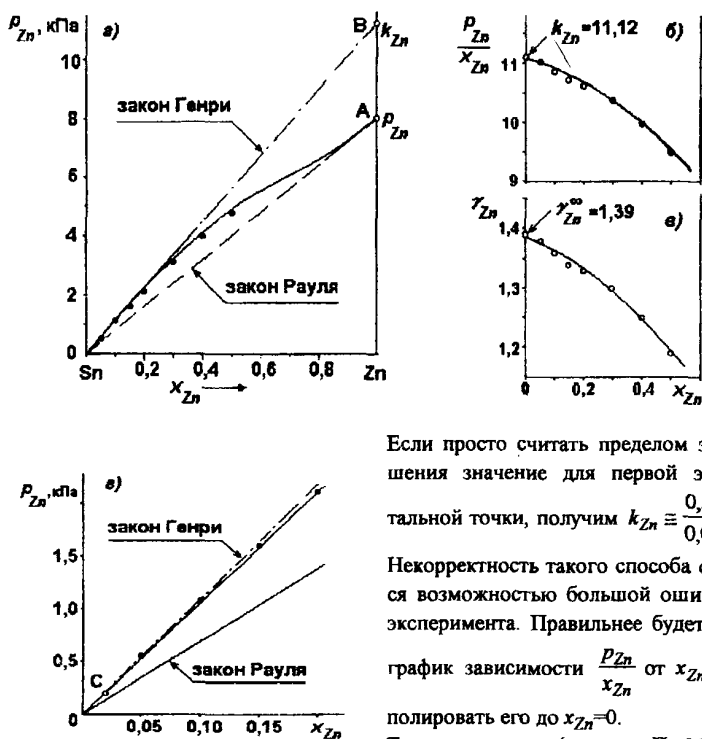


Рис. П. 16, задача. Вычисление активности цинка в растворе Sn-Zn по экспериментальным данным для 973 K:

A, B и C - стандартные состояния

Если просто считать пределом этого отношения значение для первой экспериментальной точки, получим $k_{Zn} \approx \frac{0,551}{0,050} = 11,02$.

Некорректность такого способа определяется возможностью большой ошибки одного эксперимента. Правильнее будет построить график зависимости $\frac{p_{Zn}}{x_{Zn}}$ от x_{Zn} и экстраполировать его до $x_{Zn} = 0$.

Такая процедура (см. рис. П. 16, задача б) дает $k_{Zn} \approx 11,12$. Наконец, можно показать, что отношения активностей и коэффициентов активности компонента, определенные относительно разных стандартных состояний,

$$\frac{a_{Zn}^R}{a_{Zn}^H} = \frac{\gamma_{Zn}^R x_{Zn}}{\gamma_{Zn}^H x_{Zn}} = \frac{\gamma_{Zn}^R}{\gamma_{Zn}^H} = \frac{p_{Zn}/p_{Zn}^0}{p_{Zn}/k_{Zn}} = \frac{k_{Zn}}{p_{Zn}^0}$$

есть величина постоянная, не зависящая от состава. Но для бесконечно разбавленного раствора

$$\lim_{x_{Zn} \rightarrow 0} \left(\frac{\gamma_{Zn}^R}{\gamma_{Zn}^H} \right) = \gamma_{Zn}^{R\infty},$$

так как при $x_{Zn} \rightarrow 0$ $\gamma_{Zn}^H \rightarrow 1$ и $\gamma_{Zn}^R \rightarrow \gamma_{Zn}^{R\infty}$. Величина предельного значения коэффициента активности $\gamma_{Zn}^{R\infty}$ по существу определяет отклонение идеального раствора (закона Генри) от совершенного (закона Рауля) и достаточно точно определяется экстраполяцией графика зависимости γ_{Zn}^R от концентрации раствора (см. рис. П.16, задача е).

Таким образом, имеем $\frac{k_{Zn}}{p_{Zn}^0} = \gamma_{Zn}^{R\infty} = 1,39$. Следовательно, искомая величина

$$k_{Zn} = \gamma_{Zn}^{R\infty} p_{Zn}^0 = 1,39 \times 7,984 = 11,098$$

и окончательно принимаем $k_{Zn} = (11,12 + 11,098)/2 \approx 11,11$.

Закон Генри $p_{Zn} = k_{Zn} x_{Zn} = 11,11 x_{Zn}$ представлен графически на рис. П.16, задача а и з.

Вычисленные значения активности цинка относительно стандартного состояния <<гипотетический чистый жидкий цинк>>

$$a_{Zn}^H = \frac{p_{Zn}}{k_{Zn}} = \frac{p_{Zn}}{11,11}$$

и коэффициентов активности

$$\gamma_{Zn}^H = \frac{a_{Zn}^H}{x_{Zn}}$$

представлены в табл. П.4. Отметим, что эти величины можно было вычислить по формулам

$$a_{Zn}^H = \frac{a_{Zn}^R}{\gamma_{Zn}^{R\infty}} = \frac{a_{Zn}^R}{1,39} \quad \text{и} \quad \gamma_{Zn}^H = \frac{\gamma_{Zn}^R}{\gamma_{Zn}^{R\infty}} = \frac{\gamma_{Zn}^R}{1,39}$$

С. Мольная доля цинка в однопроцентном растворе

$$x_{Zn}^{1\%} = \frac{1 / M_{Zn}}{99 / M_{Sn} + 1 / M_{Zn}} = \frac{1}{(99 M_{Zn} / M_{Sn}) + 1} \approx \frac{1}{\frac{99 \times 65,38}{118,7} + 1} = 0,018$$

Поэтому давление насыщенного пара цинка над 1%-ным идеальным раствором по закону Генри

$$p_{Zn}^{1\%} = 11,11 \cdot x_{Zn}^{1\%} = 11,11 \times 0,018 = 0,200 \text{ кПа.}$$

Как видно из рис. П.16, задача з (точка С), стандартное состояние «1%-ный идеальный раствор» можно считать реально существующим. Значения активности и коэффициентов активности относительно такого стандартного состояния

$$a_{Zn}^{\%} = \frac{p_{Zn}}{p_{Zn}^{1\%}} = \frac{p_{Zn}}{0,200} \quad \text{и} \quad f_{Zn}^{\%} = \frac{a_{Zn}^{\%}}{y_{Zn}}$$

и концентрации раствора в мас. %

$$y_{Zn} = \frac{x_{Zn} M_{Zn}}{x_{Zn} M_{Zn} + x_{Sn} M_{Sn}} \times 100\%$$

представлены в табл. П.4.

Расчет активности по уравнению Гиббса-Дюгема. Парциальные молярные величины компонентов раствора связаны между собой зависимостью, определяемой уравнением Гиббса-Дюгема (II.23). В частности, для химических потенциалов компонентов раствора это уравнение имеет простой вид:

$$\sum_i x_i d\mu_i = 0.$$

При постоянной температуре

$$d\mu_i = RT d \ln a_i,$$

поэтому

$$\sum_i x_i d \ln a_i = 0. \quad (\text{II.91})$$

Решая это дифференциальное уравнение, можно при известной зависимости активности любого компонента раствора от состава найти таковую для другого.

Рассмотрим такие расчеты на простом примере бинарного раствора с неограниченной растворимостью компонентов с отрицательными отклонениями от закона Рауля, когда для обоих компонентов за стандартные состояния выбраны состояния чистых веществ (a_i^R , γ_i^R). Поскольку в двух крайних случаях активности равны нулю (при $x_1=0$ $a_1=0$ и при $x_2=0$ $a_2=0$) при расчетах удобнее пользоваться не активностями, а коэффициентами активностей

$$\gamma_1 = \frac{a_1}{x_1}, \quad \gamma_2 = \frac{a_2}{x_2}.$$

Здесь и далее индексы R опущены. Преобразуем уравнение (II.91) с учетом следующих соотношений для бинарного раствора:

$$x_1 + x_2 = 1, \quad dx_1 + dx_2 = 0, \quad \frac{x_1}{x_1} dx_1 + \frac{x_2}{x_2} dx_2 = 0,$$

$$x_1 d \ln x_1 + x_2 d \ln x_2 = 0.$$

После вычитания последнего выражения из уравнения (II.91) получим

$$x_1 d \ln \gamma_1 + x_2 d \ln \gamma_2 = 0. \quad (\text{II.92})$$

Пусть опытным путем определены равновесные давления паров летучего компонента B в бинарном растворе $A-B$ (рис. II.17, a), тогда активности a_2 и коэффициенты активности γ_2 в этом случае рассчитываются просто:

$$a_2 = \frac{p_2}{p_2^0} < x_2, \quad \gamma_2 = \frac{a_2}{x_2} < 1$$

и могут быть представлены графически (рис. II.17, b и $в$). В этом случае справедливы уже известные соотношения:

при $x_2 \rightarrow 1$ $a_2 \rightarrow 1$ и $\gamma_2 \rightarrow 1$;

при $x_2 \rightarrow 0$ $a_2 \rightarrow 0$, но $\gamma_2 \rightarrow \gamma_2^\infty$,

где γ_2^∞ — коэффициент активности в бесконечно разбавленном растворе B в A , который является идеальным и растворенное вещество B подчиняется закону Генри $p_2 = k_2 x_2$ (рис. П.17, а). Коэффициент γ_2^∞ имеет конечную величину и может быть определен двумя способами. Один из них более предпочтителен и связан с экстраполяцией графической зависимости $\gamma_2 = f(x_2)$ до $x_2 = 0$ (см. рис. П.17, в). Другой способ связан с тем обстоятельством, что кривая зависимости давления паров p_2 от концентрации x_2 асимптотически приближается к прямой линии закона Генри и в области бесконечно разбавленного (идеального) раствора совпадает с ней (рис. П.17, а).

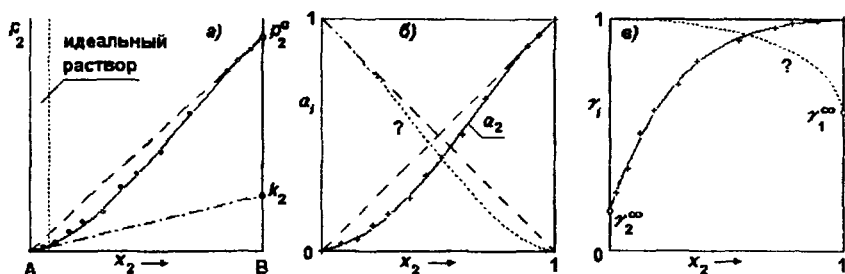


Рис. П.17. Экспериментальные данные (о) и вычисленные активности и коэффициенты активностей (+) для компонента B :

- — — закон Рауля и совершенные растворы ($a_i = x_i$);
- · — · — закон Генри;
- искомые величины (?) для компонента A

Поэтому

$$\gamma_2^\infty = \frac{k_2}{p_2^0}$$

и по существу γ_2^∞ характеризует отклонение идеального раствора (закона Генри) от совершенного (закона Рауля). Оба способа определения γ_2^∞ могут дать заметную ошибку, особенно при недостатке экспериментальных данных в области разбавленных растворов. Поэтому следует воспользоваться тем и другим способами и взять взаимосогласованное значение γ_2^∞ .

Теперь можно приступить к вычислениям коэффициентов активности γ_1 и активностей a_1 для компонента A . Из уравнения (П.92) имеем

$$d \ln \gamma_1 = - \frac{x_2}{x_1} d \ln \gamma_2. \quad (\text{П.93})$$

При интегрировании этого уравнения следует в качестве одного из пределов интегрирования взять коэффициенты активностей компонентов в растворе произвольной концентрации (текущий предел), а в качестве другого - коэффициенты активностей в бесконечно разбавленном растворе

$$\int_{\ln \gamma_1^0}^{\ln \gamma_1} d \ln \gamma_1 = - \int_{\ln \gamma_2^\infty}^{\ln \gamma_2} \frac{x_2}{x_1} d \ln \gamma_2.$$

Однако, для растворителя в разбавленном растворе ($x_2 \rightarrow 0$ или $x_1 \rightarrow 1$) имеем

$$a_1 \rightarrow x_1, \quad \gamma_1 \rightarrow \gamma_1^0 = 1.$$

Получим окончательно расчетное уравнение

$$\ln \gamma_1 = - \int_{\ln \gamma_2^\infty}^{\ln \gamma_2} \frac{x_2}{x_1} d \ln \gamma_2. \quad (\text{II.94})$$

Если отсутствует аналитическая зависимость γ_2 от x_2 , то

$$\frac{x_2}{x_1} = f(\ln \gamma_2)$$

и интеграл в уравнении (II.94) можно вычислить графически. Для этого следует построить график в координатах $\frac{x_2}{x_1} - \ln \gamma_2$. Для рассматриваемого здесь примера этот график будет иметь вид, изображенный на рис. II.18.

Тогда, например, для раствора с концентрацией $\left(\frac{x_2}{x_1}\right)'$ заштрихованная "площадь" под кривой определит величину $(-\ln \gamma_1)$.

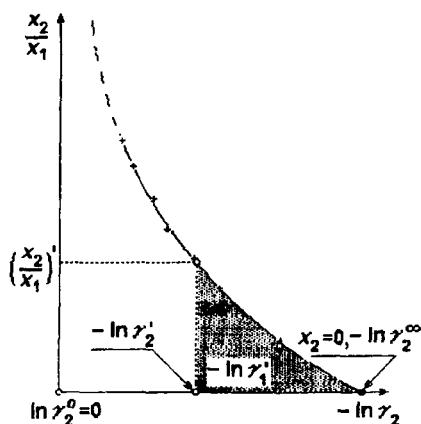


Рис. II.18. Графическое интегрирование уравнения Гиббса-Дюгема

Заметим также, что для разбавленных растворов компонента *A* в растворителе *B* справедливы соотношения

$$x_1 \rightarrow 0, \quad x_2 \rightarrow 1, \quad \frac{x_2}{x_1} \rightarrow \infty;$$

$$a_1 \rightarrow 0, \quad \text{но } \gamma_1 \rightarrow \gamma_1^\infty;$$

$$a_2 \rightarrow 1, \quad \gamma_2 \rightarrow \gamma_2^0 = 1.$$

Поэтому на рис. II.18 линия асимптотически приближается к оси ординат, что делает невозможным определение графическим интегрированием величины γ_1^∞ . Её можно определить экстраполяцией графика зависимости $\gamma_1 = f(x_2)$ до $x_2 = 1$ (см. рис. II.17, в).

Если известна эмпирическая зависимость коэффициента активности одного из компонентов от состава, то расчетное уравнение (II.94) может быть решено аналитически.

Пример 8. На основании результатов определения активности цинка в примере 7 (см. табл. II.4) рассчитать активность олова относительно стандартного состояния «чистое жидкое олово».

Расчетное уравнение (II.94) в этом случае будет (индексы R опущены)

$$\ln \gamma_{Sn} = - \int_{0,329 x_{Sn}}^{\ln \gamma_{Zn} x_{Zn}} d \ln \gamma_{Zn},$$

где $0,329 = \ln \gamma_{Zn}^{\infty} = \ln 1,39$. Вычислив x_{Zn} / x_{Sn} и $\ln \gamma_{Zn}$ (см. табл. II.4), построим график в этих координатах (рис. II.19). При расчетах используем скорректированные для исследованных составов значения $\ln \gamma_{Zn}$ в соответствии с проведенной плавной кривой (цифры в скобках в табл. II.4). Для раствора состава $x_{Zn} = 0,05$ (точка 1 на рис. II.19) имеем

$$\ln \gamma_{Sn}^{(1)} = - \int_{0,329 x_{Sn}}^{0,320 x_{Zn}} d \ln \gamma_{Zn}.$$

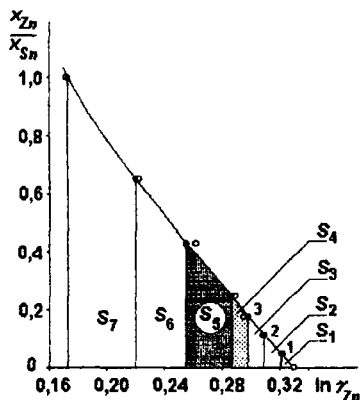


Рис. II.19. Графическое интегрирование уравнения (II.94):

- o - экспериментальные точки;
- - скорректированные положения точек для расчета

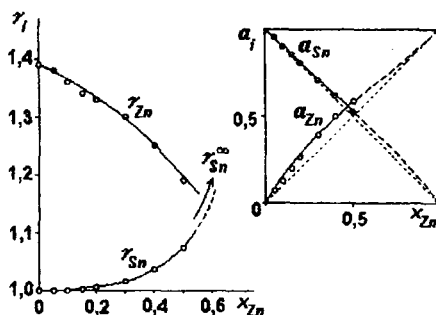


Рис. II.20. Термодинамические характеристики жидкого расплава Sn-Zn при 973 К

Интеграл равен площади S_1 , которую вычисляем как площадь треугольника с учетом масштабного фактора и знаков

$$\ln \gamma_{Sn}^{(1)} = - \frac{(0,320 - 0,329) \times 0,053}{2} = 2,4 \cdot 10^{-4}$$

и следовательно $\gamma_{Sn}^{(1)} = 1,00024$ и $a_{Sn}^{(1)} = \gamma_{Sn}^{(1)} x_{Sn}^{(1)} = 0,950$. Для раствора состава $x_{Zn} = 0,10$ (точка 2 на рис. II.19) имеем

$$\ln \gamma_{Sn}^{(2)} = - \int_{0,329 x_{Sn}}^{0,308 x_{Zn}} d \ln \gamma_{Zn} = - \int_{0,329 x_{Sn}}^{0,320 x_{Zn}} d \ln \gamma_{Zn} - \int_{0,320 x_{Zn}}^{0,308 x_{Zn}} d \ln \gamma_{Zn},$$

то есть вычисление нового интеграла следует выполнять нарастающим итогом, плюсуя к ранее вычисленной площади S_1 площадь трапеции S_2 . Получим

$$\ln \gamma_{Sn}^{(2)} = 2,4 \cdot 10^{-4} - (0,308 - 0,320) \frac{(0,053 + 0,111)}{2} = 12,2 \cdot 10^{-4}.$$

Далее имеем

$$\begin{aligned} \ln \gamma_{Sn}^{(3)} &= 12,2 \cdot 10^{-4} - \int_{0,308}^{0,296} \frac{x_{Zn}}{x_{Sn}} d \ln \gamma_{Zn} = \\ &= 12,2 \cdot 10^{-4} - (0,296 - 0,308) \frac{(0,111 + 0,176)}{2} = 12,2 \cdot 10^{-4} + 1,72 \cdot 10^{-3} = 29,4 \cdot 10^{-4}. \end{aligned}$$

Вычисленные таким образом величины $\ln \gamma_{Sn}$, γ_{Sn} и a_{Sn} приведены в табл. II. 4 и на рис. II. 20.

Пример 9. На основании экспериментальных исследований установлена такая эмпирическая зависимость коэффициента активности меди в расплавах Fe-Cu при 1550 °C

$$\lg \gamma_{Cu} = 1,45x_{Fe}^2 - 1,86x_{Fe}^3 + 1,41x_{Fe}^4.$$

Вычислить активность и коэффициент активности железа в расплаве, содержащем 28 мас. % меди. Стандартные состояния чистые жидкие медь и железо.

При вычислении неопределенного интеграла

$$\int d \lg \gamma_{Fe} = - \int_{x_{Fe}}^{x_{Cu}} d \lg \gamma_{Cu} + const$$

получим

$$\begin{aligned} \lg \gamma_{Fe} &= - \int_{x_{Fe}}^{x_{Cu}} (2,9x_{Fe} - 5,58x_{Fe}^2 + 5,64x_{Fe}^3) dx_{Fe} + const = \\ &= -2,9x_{Fe} + 4,24x_{Fe}^2 - 3,74x_{Fe}^3 + 1,41x_{Fe}^4 + const. \end{aligned}$$

Постоянную интегрирования определяем из граничного условия: $x_{Fe} \rightarrow 1$ $\gamma_{Fe} \rightarrow 1$. Получим $const=1$ и зависимость коэффициента активности железа от его концентрации определяется уравнением

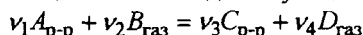
$$\lg \gamma_{Fe} = 1 - 2,9x_{Fe} + 4,24x_{Fe}^2 - 3,74x_{Fe}^3 + 1,41x_{Fe}^4.$$

Мольная доля железа в расплаве с концентрацией меди 28 мас. %

$$x_{Fe} = \frac{\frac{72}{55,847}}{\frac{72}{55,847} + \frac{28}{63,546}} = 0,745.$$

Следовательно, $\gamma_{Fe}=1,204$ и $a_{Fe}=0,897$.

Определение активности по данным о равновесии химической реакции. Обобщенный закон действующих масс для реакции



между компонентами в растворе и газовой фазе запишется следующим образом:

$$K(T) = \frac{a_C^{\nu_3} p_D^{\nu_4}}{a_A^{\nu_1} p_B^{\nu_2}}, \quad (II.95)$$

где a_i и p_i - равновесные активность и парциальное давление реагентов; ν_i - стехиометрические коэффициенты; $K(T)$ - константа равновесия при температуре T .

Значение константы равновесия определяется соотношением

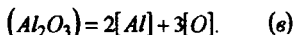
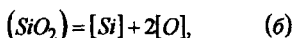
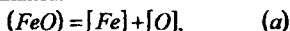
$$K(T) = \exp\left(\frac{\nu_1 \mu_A^0 + \nu_2 \mu_B^0 + \nu_3 \mu_C^0 + \nu_4 \mu_D^0}{RT}\right),$$

где μ_i^0 и $\mu_i^{\text{ст}}$ – стандартные химические потенциалы компонентов.

Активность данного компонента с помощью закона действующих масс (П.95) можно определить, если известно значение константы равновесия реакции и активности (парциальные давления) остальных компонентов.

Пример 10. Расчет активности оксида железа в металлургических шлаках по экспериментальным данным.

Навеска шлака заданного состава вместе с чистым железом расплавляется в инертном тигле и выдерживается до достижения равновесия. Равновесное состояние в такой системе может быть рассчитано при использовании обменных реакций между металлом и шлаком



[Для ускорения достижения равновесия можно взять насыщенное кислородом железо и ввести в шихту микродобавки ферросиликоалюминия]. Активность FeO в заданном шлаке может быть определена из обобщенного закона действующих масс для реакции (a)

$$K_{(a)} = \frac{a_{\text{FeO}} a_{\text{O}}}{a_{\text{FeO}}}, \quad a_{\text{FeO}} = \frac{a_{\text{FeO}} a_{\text{O}}}{K_{(a)}}. \quad (*)$$

Как видно, для этого необходимо знать константу равновесия реакции $K_{(a)}$ и равновесные активности железа и кислорода в металлической фазе. Известно, что для рассматриваемого примера сумма равновесных концентраций кислорода, алюминия и кремния в железе не превышает десятой доли (по молям) процента. В таком разбавленном растворе для растворителя справедлив закон Рауля $a_{\text{Fe}}^R = x_{\text{Fe}} = 1$ (стандартное состояние «чистое жидкое железо»). Для кислорода, как растворенного вещества, справедлив закон Генри $a_{\text{O}}^H = x_{\text{O}}$ (стандартное состояние «гипотетический чистый кислород»). Таким образом, уравнение (*) для определения активности монооксида железа примет вид

$$a_{\text{FeO}} = \frac{x_{\text{O}}}{K_{(a)}}. \quad (**)$$

Для определения константы равновесия $K_{(a)}$ необходимо поставить «холостой» опыт (рис. П.21). В инертной атмосфере (например, очищенного гелия) расплавляется и нагревается до 1600°C чистое железо. Если теперь в газовой фазе над железом увеличивать парциальное давление кислорода, последний начнет растворяться в железе. Однако, уже при $p_{\text{O}_2} = 5,75 \cdot 10^{-4} \text{ Па}$ на поверхности расплавленного железа появ-

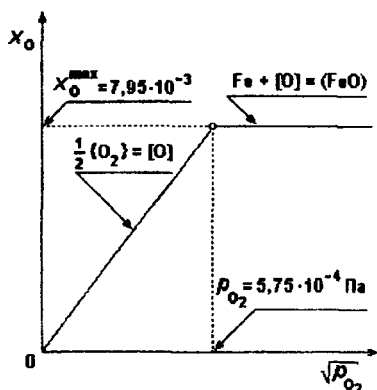
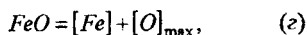


Рис. П.21. Изменение концентрации кислорода в «холостом» опыте

ляется слой шлака - чистого жидкого оксида FeO , а концентрация кислорода в железе достигает предельного значения (растворимости для заданной температуры); для $1600^\circ C$ она составляет около 0,23 мас. % или $x_O = 7,95 \cdot 10^{-3}$. Этот процесс может быть описан реакцией



для которой константа равновесия по величине такая же, как константа равновесия реакции (а)

$$K_{(z)} = \frac{x_{Fe} x_O^{\max}}{a_{FeO}} \cong \frac{1 \cdot x_O^{\max}}{1} = 7,95 \cdot 10^{-3} = K_{(a)}.$$

Окончательно из уравнения (**) имеем

$$a_{FeO} = \frac{x_O}{7,95 \cdot 10^{-3}},$$

то есть для расчета активности FeO в шлаке $FeO-SiO_2-Al_2O_3$ заданного состава нужно определить равновесную концентрацию кислорода в железе под этим шлаком.

7.3. Регулярные растворы

Ранее (см. 3.1) уже отмечалось, что физической причиной отклонений свойств реальных конденсированных растворов от закономерностей совершенных и идеальных растворов является различие энергий межчастичного взаимодействия в парах односортовых частиц (атомов, ионов) $A-A$ (ε_{11}), $B-B$ (ε_{22}) и разноразовных частиц $A-B$ (ε_{12}). Определение свойств конденсированного раствора на основании представлений о его кристаллической решетке, распределении частиц по узлам этой решетки и характере межчастичного взаимодействия является предметом статистической физики (статистической термодинамики). Поэтому, например, внутренние энергии бинарного раствора будет сложной функцией объема, температуры и состава

$$U = U(V, T, N_1, N_2, N_{12}).$$

Здесь N_1 и N_2 - числа частиц компонентов в растворе (состав раствора); N_{12} - число пар разноразовных частиц $A-B$, которое является количественной характеристикой расположения частиц по узлам решетки (конфигурация раствора), поэтому в статистических теориях растворов вводится понятие *конфигурационного параметра*. Сам конфигурационный параметр зависит от природы частиц (то есть от соотношения между ε_{11} , ε_{22} и ε_{12}), состава раствора и температуры и определение этой зависимости является одной из задач статистической теории растворов.

Весьма сложную задачу поиска вышеприведенной функции можно существенно упростить, зафиксировав температуру $T = \text{const}$ и объем $V = \text{const}$ (другими словами, пренебречь объемным эффектом ΔV при образовании конденсированного раствора). Тогда

$$U = \text{const} + U^{\text{конф}}(N_1, N_2, N_{12}),$$

где $U_{\text{конф}}$ - конфигурационная (зависящая только от состава) часть внутренней энергии раствора. Неопределяемое в статистических теориях первое слагаемое при определении химического потенциала дает постоянный (не зависящий от состава раствора) вклад в $\mu_i^{\text{ст}}$.

Существенную роль в развитии термодинамического описания фазового равновесия в сложных системах с участием растворов сыграла теория регулярных растворов и её усложненные модификации. Эта теория строится на таких упрощающих допущениях, сделанных в 1929 г. Гильдебрандом:

- 1) частицы занимают одинаковые кристаллографические позиции (раствор замещения);
- 2) расположения частиц по узлам решетки беспорядочное (статистическое);
- 3) раствор образуется с тепловым эффектом, определяемым различием энергий взаимодействия разнородных и однородных частиц.

Рассмотрим упрощенный вывод уравнений для термодинамических свойств бинарного регулярного раствора. Пусть раствор состоит из N_1 частиц компонента A и N_2 частиц компонента B . Конфигурационная энергия раствора (индекс *конф* опустим) может быть с достаточной точностью определена суммой энергий взаимодействия *ближайших* соседей

$$U = N_{11}\epsilon_{11} + N_{22}\epsilon_{22} + N_{12}\epsilon_{12}, \quad (\text{II.96})$$

где N_{11} , N_{22} , N_{12} - числа связей (пар) A - A , B - B и A - B . Для раствора замещения число ближайших соседей у любого атома (частицы) равно координационному числу решетки z . Это значит, что у любого атома A , имеющего всего z соседей, при случайном (беспорядочном, статистическом) расположении частиц будет $z \frac{N_B}{N_A + N_B}$ атомов B . Следовательно, полное число пар A - B в растворе

$$N_{12} = N_A \times z \frac{N_B}{N_A + N_B} = z \frac{N_A N_B}{N_A + N_B} = z \frac{N_1 N_2}{N_1 + N_2}. \quad (\text{II.97})$$

Число пар A - A в растворе должно определяться формулой

$$N_{11} = \frac{zN_1 - N_{12}}{2} = \frac{1}{2} \left(zN_1 - \frac{zN_1 N_2}{N_1 + N_2} \right). \quad (\text{II.98})$$

Действительно, zN_1 дает полное число связей атомов A . Из них N_{12} связей приходится на атомы B , поэтому $(zN_1 - N_{12})$ определяет удвоенное число пар A - A , так как при таком подсчете каждая связь A - A учитывается дважды, со стороны каждого из двух атомов A .

Из аналогичных рассуждений следует, что у любого атома B , имеющего тоже z соседей, при случайном расположении частиц будет $z \frac{N_A}{N_A + N_B}$ атомов A и число пар B - A

$$N_{12} = N_B \times z \frac{N_A}{N_A + N_B} = z \frac{N_1 N_2}{N_1 + N_2}$$

определяется той же формулой (II.97). Число пар B-B

$$N_{22} = \frac{1}{2} \left(zN_2 - \frac{zN_1 N_2}{N_1 + N_2} \right). \quad (\text{II.99})$$

Подставляя формулы (II.97)–(II.99) в уравнение (II.96), получим для конфигурационной внутренней энергии

$$U = \frac{zN_1}{2} \varepsilon_{11} + \frac{zN_2}{2} \varepsilon_{22} + \frac{z}{2} \cdot \frac{N_1 N_2}{N_1 + N_2} (2\varepsilon_{12} - \varepsilon_{11} - \varepsilon_{22}). \quad (\text{II.100})$$

Величина $z(2\varepsilon_{12} - \varepsilon_{11} - \varepsilon_{22})$ может быть названа энергией взаимообмена, то есть энергией, необходимой для того, чтобы поменять местами атомы A и B. В этом процессе обмена участвуют две частицы, поэтому величина

$$Q_{12} = \frac{zN_0}{2} (2\varepsilon_{12} - \varepsilon_{11} - \varepsilon_{22}) \quad (\text{II.101})$$

определяет энергию взаимодействия в расчете на 1 моль частиц (N_0 - число Авогадро) и называется в теории регулярных растворов *энергией смешения*. Если ввести также обозначения

$$U_1^0 = \frac{zN_0}{2} \varepsilon_{11}, \quad U_2^0 = \frac{zN_0}{2} \varepsilon_{22}, \quad (\text{II.102})$$

где U_1^0 и U_2^0 - конфигурационные мольные энергии чистых компонентов, получим из уравнений (II.100)–(II.102)

$$U = n_1 U_1^0 + n_2 U_2^0 + \frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2} Q_{12}. \quad (\text{II.103})$$

Тогда мольная конфигурационная энергия раствора замещения

$$U_m = \frac{U}{n_1 + n_2} = x_1 U_1^0 + x_2 U_2^0 + x_1 x_2 Q_{12}. \quad (\text{II.104})$$

Учитывая соотношение

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V$$

и то обстоятельство, что для конденсированных растворов

$$p\Delta V \ll \Delta U,$$

получим для теплоты смешения (теплоты образования 1 моль раствора)

$$\Delta H_{см} \approx \Delta U_{см} = x_1 x_2 Q_{12}. \quad (\text{II.105})$$

Следует отметить, что в полученных соотношениях (II.104)–(II.105) кроется противоречие. Действительно, расположение частиц по узлам решетки раствора замещения может быть случайным лишь для частного случая $\varepsilon_{11} = \varepsilon_{22} = \varepsilon_{12}$ ($Q_{12} = 0$), что характерно для совершенных растворов, образующихся без теплового эффекта. Это обстоятельство вызывает сомнение в правильности второго и третьего допущений Гильдебранда и служит основой для критики теории регулярных растворов.

Конфигурационная энтропия регулярного раствора определяется формулой для энтропии смешения совершенного раствора

$$S_m^{конф} = \Delta S = -R(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2), \quad (\text{II.106})$$

так как конфигурационная энтропия чистых веществ равна нулю.

Для свободной энергии раствора будем иметь

$$G_m \approx A_m = U_m - TS_m = x_1 A_1^0 + x_2 A_2^0 + RT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) + x_1 x_2 Q_{12}. \quad (\text{II.107})$$

Дифференцируя полученное выражение по числам молей компонентов, получим для химических потенциалов бинарного регулярного раствора

$$\begin{aligned} \mu_1 &= \mu_1^0 + RT \ln x_1 + x_2^2 Q_{12}; \\ \mu_2 &= \mu_2^0 + RT \ln x_2 + x_1^2 Q_{12}, \end{aligned} \quad (\text{II.108})$$

где стандартные состояния для обоих компонентов - чистые вещества.

Сравнивая полученные уравнения с формулой

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i^R = \mu_i^0 + RT \ln x_i + RT \ln \gamma_i^R,$$

получим

$$\ln \gamma_i = (1 - x_i)^2 \frac{Q_{12}}{RT}. \quad (\text{II.109})$$

Таким образом, коэффициент активности компонента регулярного раствора связан с энергией смешения. Как уже отмечалось (см. 3.1), притяжению частиц отвечает отрицательная энергия $\varepsilon_{ij} < 0$, $\varepsilon_{ii} < 0$. Поэтому при $\varepsilon_{12} < \varepsilon_{11} \approx \varepsilon_{22}$ ($|\varepsilon_{12}| > |\varepsilon_{11}| \approx |\varepsilon_{22}|$), что соответствует более сильному притяжению разноразных частиц, $Q_{12} < 0$ и $\ln \gamma_i < 0$, $\gamma_i < 1$, то есть должны наблюдаться отрицательные отклонения от закона Рауля. Наоборот, при $\varepsilon_{12} > \varepsilon_{11} \approx \varepsilon_{22}$ ($|\varepsilon_{12}| < |\varepsilon_{11}| \approx |\varepsilon_{22}|$) $Q_{12} > 0$ и должны иметь место положительные отклонения от законов совершенных растворов ($\gamma_i > 1$). При значительных положительных отклонениях может иметь место расслоение растворов.

Таблица II.5

Термодинамические функции регулярного раствора ($i=1, 2$)

g	\bar{g}_i	$\Delta g_i = \bar{g}_i - g_i^0$	$g_m = \sum x_i \bar{g}_i$	$\Delta g_m = g_m - \sum x_i g_i^0$
V	V_i^0	~ 0	$\sum x_i V_i^0$	~ 0
H	$H_i^0 + Q_{12}(1 - x_i)^2$	$Q_{12}(1 - x_i)^2$	$\sum x_i H_i^0 + Q_{12} \sum x_i (1 - x_i)$	$Q_{12} \sum x_i (1 - x_i)^2$
S	$S_i^0 - R \ln x_i$	$-R \ln x_i$	$\sum x_i S_i^0 - R \sum x_i \ln x_i$	$-R \sum x_i \ln x_i$
G	$\mu_i^0 + RT \ln x_i + Q_{12}(1 - x_i)^2$	$RT \ln x_i + Q_{12}(1 - x_i)^2$	$\sum x_i \mu_i^0 + RT \sum x_i \ln x_i + Q_{12} \sum x_i (1 - x_i)^2$	$RT \sum x_i \ln x_i + Q_{12} \sum x_i (1 - x_i)^2$

При бесконечном разбавлении $x_i \rightarrow 0$ и $\gamma_i \rightarrow \gamma_i^\infty$, поэтому согласно

формуле (II.109) имеем $\ln \gamma_i^\infty = \frac{Q_{12}}{RT}$.

В табл. II.5 приведены термодинамические характеристики регулярного раствора.

Пример 11. На основании результатов расчетов термодинамических характеристик расплавов Sn-Zn (см. примеры 7 и 8) проверить применимость теории регулярных растворов.

Проверку применимости этой теории для описания свойств расплавов Sn-Zn правильнее всего сделать графически на основании уравнения (II.109)

$$\ln \gamma_{Zn} = (1 - x_{Zn})^2 \frac{Q_{12}}{RT}; \quad \ln \gamma_{Sn} = (1 - x_{Sn})^2 \frac{Q_{12}}{RT}.$$

Графики этих функций, построенные по данным табл. II.4, представлены на рис. II.22. Несмотря на небольшие отклонения от закона Рауля (см. рис. II.20) расплав Sn-Zn при 973 К нельзя считать регулярным.

Пример 12. Для расплава Fe-Cu при 1550°C на основании экспериментальных данных по значениям давления насыщенного пара меди получены следующие значения коэффициентов активности:

x_{Cu}	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
γ_{Cu}	5,25	3,61	2,50	1,94	1,64	1,40	1,25	1,10	1,03	1
$\ln \gamma_{Cu}$	1,658	1,284	0,916	0,663	0,495	0,336	0,223	0,095	0,030	0
$(x_{Fe})^2$	0,81	0,64	0,49	0,36	0,25	0,16	0,09	0,04	0,01	0
a_{Cu}	0,545	0,722	0,750	0,776	0,820	0,840	0,875	0,880	0,927	1

Показать применимость теории регулярных растворов.

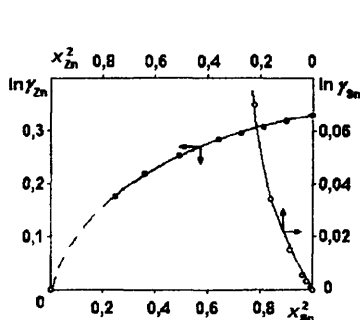


Рис. II.22. Проверка применимости теории регулярных растворов к расплавам Sn-Zn

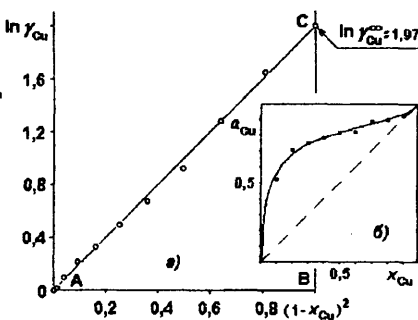


Рис. II.23. Определение энергии смешения Q_{Fe-Cu} в расплавах Fe-Cu при 1550°C

Построенный график зависимости $\ln \gamma_{Cu}$ от $(1 - x_{Cu})^2$ (рис. II.23, а) дает хорошую линейную зависимость. Следовательно, несмотря на очень большие отклонения от закона Рауля (см. рис. II.23, б), свойства расплавов Fe-Cu могут достаточно точно описываться формулами теории регулярных растворов. Угловым коэффициентом прямой

$\ln \gamma_{Cu} = \frac{Q_{Fe-Cu}}{RT} (1 - x_{Cu})^2$, равный отношению величин катетов BC/AB прямоугольного треугольника ABC, позволяет определить энергию смешения Q_{Fe-Cu} :

$$\frac{Q_{Fe-Cu}}{RT} = \frac{BC}{AB} = \frac{\ln \gamma_{Cu}^{\infty}}{1} = 1,97; \quad Q_{Fe-Cu} = 1,97 RT = 1,97 \cdot 8,314 \cdot 1823 = 29860 \text{ Дж/моль.}$$



Фазовые равновесия



- 8. ОСНОВНОЙ ЗАКОН ФАЗОВОГО РАВНОВЕСИЯ (ПРАВИЛО ФАЗ)**
- 9. КРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ ВЕЩЕСТВА**
- 10. РАВНОВЕСИЯ В ОДНОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ**
- 11. РАВНОВЕСИЯ В ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ**

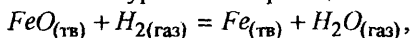
8. ОСНОВНОЙ ЗАКОН ФАЗОВОГО РАВНОВЕСИЯ

(ПРАВИЛО ФАЗ)

Связь между числом компонентов, числом равновесных фаз, температурой, давлением и вариантностью (или числом степеней свободы) любой равновесной системы устанавливает *правило фаз Гиббса*. Значение правила фаз состоит прежде всего в том, что оно *позволяет классифицировать сложные системы по числу степеней свободы*. Системы разной природы, строения и сложности, но с одинаковым числом степеней свободы оказываются термодинамически идентичными.

Физико-химические системы могут состоять из одной (гомогенные системы) или нескольких фаз (гетерогенные системы).

Фазой называется совокупность однородных (гомогенных) частей системы, одинаковых по своему химическому составу, строению и всем интенсивным свойствам и отделенных от других частей поверхностью раздела. По-агрегатному состоянию фазы делятся на твердые, жидкие и газообразные. Фазы, находящиеся в твердом или жидком состоянии, называются конденсированными. Очевидно, в любой системе может быть только одна газовая фаза, конденсированных фаз может быть значительно больше. Понятие фазы шире понятия агрегатного состояния. Так, гетерогенное равновесие, описываемое уравнением реакции



характеризуется наличием одной газовой фазы и двух твердых. Металлическое железо и его оксид, не растворяясь друг в друге, находятся в виде двух различных кристаллических фаз.

Химический состав каждой фазы выражается концентрациями отдельных компонентов. Однако, определение компонента при использовании правила фаз Гиббса характеризуется некоторыми особенностями. Проиллюстрируем это несколькими примерами. Прежде всего, *компонентами* называют индивидуальные вещества, способные существовать в изолированном виде. Например, система $NaCl - H_2O$ (водный раствор соли) состоит из компонентов $NaCl$ и H_2O , но не из H_2O , Na^+ и Cl^- , хотя хлористый натрий практически полностью диссоциирует в воде на ионы

Na^+ и Cl^- . Последние не могут быть названы компонентами, так как не могут быть выделены из данной системы в виде самостоятельных химических веществ. Кроме того, общее число индивидуальных веществ не совпадает (как правило, в сложных системах) с числом компонентов, по которому характеризуют (классифицируют) системы. Некоторые системы могут быть образованы меньшим числом компонентов по сравнению с числом присутствующих в системе индивидуальных веществ. Так, для образования системы, описываемой реакцией



необходимо лишь два вещества из трех присутствующих в системе, поэтому число компонентов считается равным двум, а система - двухкомпонентной. Казалось бы, даже одного углекислого кальция достаточно для образования этой системы. Однако в этом частном случае возможно получение CaO и CO_2 в строго определенных эквивалентных соотношениях, но для образования системы произвольного состава необходимы два компонента. При этом можно не уточнять, какие из трех веществ выбираются в качестве компонентов. Таким образом, компонентами являются не все, а только те простые или сложные вещества, наименьшего числа которых достаточно для образования всех фаз в системе. Иначе говоря, *компоненты* - это *независимые* индивидуальные вещества системы, число которых может быть равно или меньше общего числа веществ, входящих в систему. Если в системе протекают реакции, то число независимых компонентов равно числу этих веществ минус число независимых химических реакций:

$$k = q - r, \quad (III.1)$$

где k - число независимых компонентов; q - число веществ в системе; r - число независимых реакций.

Система при определенном изменении параметров состояния переходит в другое состояние и этот переход может характеризоваться исчезновением старых и появлением новых фаз. Возможность изменения числа фаз при изменении параметров равновесного состояния системы определяется вариантноностью или числом степеней свободы. *Числом степеней свободы* называется число независимых термодинамических переменных (параметров), которым в определенных пределах можно придавать произвольные значения, не изменяя числа фаз, находящихся в равновесии. С алгебраической точки зрения число таких независимых переменных определяется разностью между общим числом переменных, необходимых для описания системы, и числом уравнений связи, которым должны удовлетворять эти переменные.

Так, в случае однокомпонентной и однофазной системы (чистое твердое, жидкое или газообразное вещество) можно произвольно в некоторых пределах менять два независимых параметра, например, давление и температуру, не меняя фазового состояния системы. Это соответствует тому, что система имеет две степени свободы, то есть является *двух- или би-вариантной*.

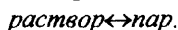
В однокомпонентной двухфазной системе (например, $вода \leftrightarrow пар$) параметры состояния p и T связаны уравнением $p = \phi(T)$, которое может быть получено из условия равновесия

$$\mu(p, T) = \mu'(p, T), \quad (III.2)$$

где μ и μ' - химические потенциалы H_2O в жидкой и газообразной фазах соответственно. В связи с этим число степеней свободы для данной систе-

мы равно единице, то есть система *моновариантна*. Изменять можно только один параметр, а другой функционально изменяется в зависимости от значения первого. Как известно, эта связь определяется для данной системы уравнением Клаузиуса-Клапейрона.

Если к рассмотренной системе добавить соль, которая полностью растворится в воде, то система станет двухкомпонентной и двухфазной. Равновесие двух фаз можно отразить схемой:



Для характеристики системы необходимы три переменные: p , T и концентрация соли в воде (x). Переменные связаны уравнением, следующим из условия равновесия

$$\mu_1(p, T, x) = \mu'_1(p, T), \quad \text{III.3}$$

где μ_1 и μ'_1 — химические потенциалы растворителя (воды) в жидком растворе и газовой фазе соответственно. В связи с этим число независимых переменных, или число степеней свободы оказывается равным двум, то есть система *бивариантна*. Можно, не меняя фазового состояния системы, произвольно изменять две переменные из трех, другими словами вы-

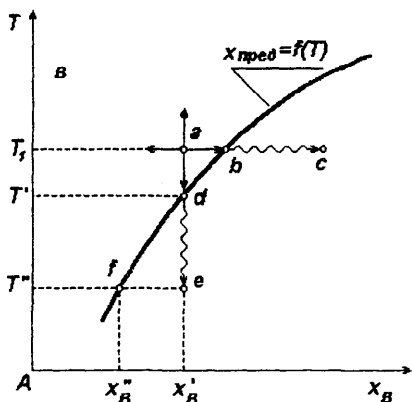


Рис. III.1. Фрагмент диаграммы состояния системы A(вода) - B(соль)

брать для характеристики состояния системы две независимые переменные. В качестве таковых разумнее всего в рассматриваемом примере взять температуру и концентрацию соли в растворе. Однако, варьирование этих независимых переменных возможно лишь в определенных пределах. Так, при неизменной температуре T_1 (см. рис. III.1) концентрацию соли в воде можно увеличивать лишь до некоторого предельного значения (точка b), отвечающего пределу растворимости. Дальнейшее добавление соли в систему приведет к появлению новой (твердой) фазы — нерастворившейся соли. Или понижение температуры при неизменном валовом содержании x'_B приведет к тому, что ниже T'' раствор станет пересыщенным и из него начнет выкристаллизовываться твердая фаза. В обоих случаях система окажется трехфазной. Установится новое фазовое равновесие и образуется качественно новая моновариантная система.

Действительно, равновесие *соль* \leftrightarrow *раствор* \leftrightarrow *пар* будет иметь место при выполнении следующих двух равенств:

$$\mu_1(p, T, x) = \mu'_1(p, T), \quad \text{III.4}$$

$$\mu_2(p, T, x) = \mu''_2(p, T), \quad \text{III.5}$$

где μ_2 и μ_2'' – химические потенциалы соли в растворе и в кристаллической фазе соответственно.

Следовательно, три переменные связаны двумя уравнениями и число степеней свободы равно единице. В этом случае один параметр, температура, описывает равновесное состояние и определяет значения других переменных: давление пара и концентрацию соли в насыщенном растворе.

Рассмотрим гетерогенную систему, образованную k компонентами, с числом фаз f , причем каждый из компонентов присутствует во всех фазах, в самом общем случае представляющих собой растворы. В качестве переменных, описывающих состояние системы, необходимо прежде всего взять концентрации компонентов во всех фазах, причем концентрация одного из k компонентов, например растворителя, не будет являться независимой переменной. Для f фаз число таких концентраций равно $f(k-1)$. К этим переменным следует добавить еще две – температуру и давление (внешние факторы), которые для всех фаз равновесной системы должны быть одинаковыми. Тогда общее число переменных составит $f(k-1)+2$.

Найдем число уравнений связи между переменными. Оно может быть подсчитано, как и в рассмотренных примерах, из условий равновесия, применённых ко всем компонентам во всех фазах, то есть

$$\begin{aligned}\mu_1' &= \mu_1'' = \dots = \mu_1^{f-1} = \mu_1^f, \\ \mu_2' &= \mu_2'' = \dots = \mu_2^{f-1} = \mu_2^f, \\ &\dots\dots\dots \\ \mu_k' &= \mu_k'' = \dots = \mu_k^{f-1} = \mu_k^f,\end{aligned}\tag{III.6}$$

где верхний индекс – номер фазы, а нижний – номер компонента. Так как химические потенциалы компонентов зависят от температуры, давления и концентраций, то записанные равенства представляют собой уравнения, связывающие эти переменные. В каждой строке имеется $f-1$ независимых уравнений, а число строк равно k , следовательно, всего уравнений будет $k(f-1)$.

Тогда число степеней свободы c , определяемое как число независимых переменных, должно быть подсчитано как разность

$$c = [f(k-1) + 2] - k(f-1).$$

Откуда получаем

$$c = k + 2 - f.\tag{III.7}$$

Последнее выражение представляет собой правило фаз в его классическом виде. Правило фаз запишется аналогично, когда не все компоненты присутствуют во всех фазах. В этом случае число переменных, характеризующих систему, и число уравнений связи изменяются на одно и то же число, а следовательно, разница между ними, представляющая вариантность системы, остается без изменения.

Правило фаз позволяет очень просто оценивать характер решаемых задач:

- определить минимальное число независимых переменных, которое необходимо для описания всех свойств системы; выбор же этих независимых переменных определяется соображениями целесообразности и удобства;

- определить уравнения, которые описывают зависимость других параметров состояния равновесной системы от выбранных независимых переменных и которые необходимо решить.

Схематично решения для рассмотренных выше равновесных систем могут быть представлены следующим образом:

Система $\text{вода} \leftrightarrow \text{пар}$

$$k = 1; \quad f = 2; \quad c = 1; \quad p = \varphi(T).$$

Система $\text{раствор} \leftrightarrow \text{пар}$

$$k = 2; \quad f = 2; \quad c = 2; \quad p = \varphi'(T, x).$$

Система $\text{соль} \leftrightarrow \text{раствор} \leftrightarrow \text{пар}$

$$k = 2; \quad f = 3; \quad c = 1; \quad p = \varphi(T); \quad x = \psi(T).$$

Правило фаз позволяет определить максимально возможное число равновесных фаз в различных системах, то есть оценить возможность реализации того или иного фазового равновесия в заданных условиях. Так как число степеней свободы не может быть меньше нуля, то из выражения (III.7) следует, что число равновесных фаз в любой гетерогенной системе не может быть больше, чем $k+2$, то есть

$$f_{\max} = k + 2. \quad (\text{III.8})$$

Следовательно, правило фаз предсказывает максимальное число фаз в однокомпонентной системе, равное трем; в двухкомпонентной системе - четырем, в трехкомпонентной системе - пяти и т.д.

Во многих процессах, в том числе металлургических, давление остается практически постоянным, поэтому правило фаз записывается в виде уравнения

$$c = k + 1 - f, \quad (\text{III.9})$$

которое используется при анализе диаграмм состояния систем при отсутствии легколетучих компонентов, например, металлических или шлаковых систем.

Правило фаз, являясь фундаментальным положением учения о фазах, широко используется также при анализе химических равновесий. Рассмотрим, например, равновесие процесса обезуглероживания углеродистой стали за счет реакции $[C] + CO_2 = 2CO$. С точки зрения правила фаз данная трехкомпонентная (4 вещества - C, Fe, CO, CO_2 и одна химическая реакция между ними) двухфазная (твердый раствор углерода в железе и газовая смесь) система является трехвариантной. Поэтому из четырех переменных,

определяющих состояние системы (температура, давление, состав газовой фазы и концентрация углерода в растворе), только три являются независимыми. Это означает, что содержание углерода в железе определяется значениями температуры, давления и состава газовой фазы. Если условия таковы, что из твердого раствора начнет выделяться карбид железа, то число фаз увеличится на единицу. Задав лишь два параметра, например, давление и температуру, можно полностью определить равновесие системы, а именно состав газовой фазы и концентрацию углерода в железе.

9. КРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ ВЕЩЕСТВА

9.1. Типы кристаллических структур

Под *кристаллической структурой* понимают *взаимное расположение атомов*, существующее в кристалле. Кристалл состоит из атомов (ионов), расположенных в определенном порядке, который периодически повторяется в трех измерениях. Периодичность кристаллической структуры можно описать с помощью *пространственной решетки*, отображающей симметрию внутреннего строения кристалла. Наименьший объем кристалла, дающий представление о кристаллической структуре вещества во всем объеме, получил название *элементарной кристаллической ячейки* (рис. III.2). Характеристиками последней являются величины ребер (периоды трансляции, периоды идентичности или параметры) a , b , c и углы между ними α , β , γ .

В зависимости от величин и взаимной ориентировки этих параметров пространственные решетки имеют различную симметрию, которая и ограничивает число возможных решеток. Известны *семь типов элементарных ячеек*, которые носят название *кристаллических систем* (или *сингоний*). Заполнение определенным образом элементарных ячеек материальными (структурными) частицами приводит к образованию структур различного типа. Все известные

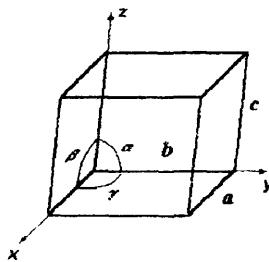


Рис. III.2. Элементарная ячейка

кристаллические структуры соответствуют *четырнадцати решеткам Браве*. Решетки Браве выбираются таким образом, чтобы: 1) симметрия их оставалась такой же, как симметрия всей решетки; 2) число прямых углов и равных трансляций было бы максимальным, 3) объем элементарной ячейки был бы минимальным. Вследствие таких условий выбора решетки Браве могут быть *примитивными* (P), *базоцентрированными* (A , B , C - в зависи-

мости от расположения попарно - центрированных граней), *объемноцентрированными* (*I*) и *гранецентрированными* (*F*).

Распределение решеток Браве по сингониям и характеристика их параметров приведена в табл. III.1. Выбор непримитивных (сложных) решеток обусловлен тем, что они лучше отражают симметрию структуры. В примитивных решетках частицы располагаются только в вершинах элементарных ячеек, в непримитивных - как в вершинах, так и либо в центре двух противоположных граней (базоцентрированная), либо в центре решетки (объемноцентрированная), либо в центре каждой грани (гранецентрированная).

В гексагональной сингонии за примитивную элементарную ячейку принимают призму с ребром, равным c , и основанием в форме ромба ($a=b \neq c$, $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$). Ячейка определяется двумя параметрами a и c , но не отвечает симметрии всей решетки. Поэтому пользуются гексагональной призмой, составленной из трех примитивных ячеек. Эта ячейка уже не примитивная, а базоцентрированная.

Для тригональной сингонии примитивной элементарной ячейкой, удовлетворяющей условиям выбора решеток Браве, является ромбоэдр, у которого значения параметров имеют такие значения: $a=b=c$ и $\alpha=\beta=\gamma \neq 90^\circ$.

Итак, любая из четырнадцати решеток Браве представляет собой совокупность всех эквивалентных узлов кристаллической решетки, которые можно совместить друг с другом путем трансляций. Ячейки Браве исчерпывают все мыслимые симметричные расположения структурно- идентичных точек в пространстве и все возможные варианты простых решеток, состоящих из атомов одного сорта, которые могут быть построены на основе семи сингоний кристаллов.

9.2. Структура металлов

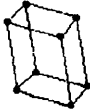
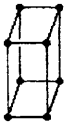

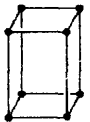
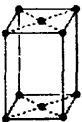

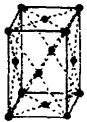

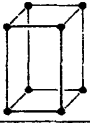

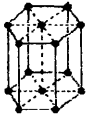
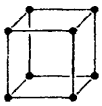
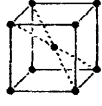
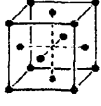
Подавляющее число технически важных металлов образуют одну из следующих высокосимметричных сложных решеток с плотной упаковкой атомов: кубическую объемноцентрированную (о.ц.к.), кубическую гранецентрированную (г.ц.к.) и гексагональную (г.п.у. - гексагональную плотноупакованную). На рис. III.3 приведены указанные кристаллические решетки и схемы расположения или упаковки атомов (ионов), дающие наглядное представление о каждой из структур. В схемах упаковки атомы (ионы) условно изображены сферами такой величины, что они касаются друг друга.

Как видно из рис. III.3, a , в о.ц.к. решетке восемь атомов расположены в узлах куба и один атом - в центре. О.ц.к. решетку имеют металлы: Rb , K , Na , Li , $Tl\beta$, $Zr\beta$, Ta , Mo , Fe_α , W , V , Cr , Ba и др.

В г.п.к. решетке восемь атомов расположены в углах куба и шесть в центрах каждой грани (рис. III.3, б). Этот тип решетки имеют металлы: *Ca, Ce, Sr_α, Th, Pb, Ni, Ag, Au, Pd, Pt, Rh, Ir, Fe_γ, Cu* и др.

Таблица III.1

Четырнадцать решеток Браве

Кристаллические системы (сингонии)	Тип решетки			
	Примитивная	Базо-центрированная	Объемно-центрированная	Гране-центрированная
Триклинная $a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$ $K_2Cr_2O_7$				
Моноклинные $a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$ S_8				
Ромбическая $a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ S_8, Fe_3C				
Тригональная $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$ As, Bi				
Тетрагональная $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ Sn_8, TiO_2				
Гексагональная $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$ Zn, Cd				
Кубическая $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ $Cu, Fe, NaCl$				

В гексагональной плотноупакованной решетке (рис. III.3, в) атомы расположены в углах и центре шестиугольных оснований призмы и три атома в средней плоскости призмы, так что такая структура представлена двумя решетками Браве, сдвинутыми относительно друг друга на половину c и $1/\sqrt{3}$ параметра a перпендикулярно любой из параллельных боковых

четырёхугольных граней. Эту упаковку атомов имеют металлы: Hf_{α} , Mg , Ti_{α} , Cd , Re , Os , Ru , Zn , Co_{α} , Be , Zr_{α} и др.

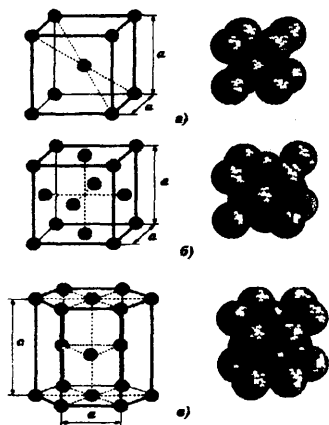


Рис. III.3. Кристаллические решетки металлов и схемы упаковки атомов:

- а) объёмноцентрированная кубическая (о.ц.к.);
- б) гранецентрированная кубическая (г.ц.к.);
- в) гексагональная плотноупакованная (г.п.у)

один, располагающийся в вершине куба (каждый атом в вершине куба одновременно принадлежит восьми сопряженным элементарным ячейкам, поэтому на данную ячейку приходится $1/8 \times 8 = 1$ атом). На элементарную ячейку гранецентрированной кубической решетки приходится четыре атома; из них один атом в вершине куба, а три атома ($1/2 \times 6 = 3$), находящиеся в центрах граней, так как каждый из них принадлежит двум ячейкам. На элементарную ячейку гексагональной плотноупакованной решетки приходится шесть атомов ($3 + 1/6 \times 12 + 1/2 \times 2 = 6$).

Плотность упаковки кристаллической решетки (соотношение объема, занимаемого атомами, и общего объема структуры) косвенно можно характеризовать координационным числом, под которым понимают число однотипных атомов, находящихся на равном и наименьшем расстоянии от данного атома. Чем выше координационное число, тем больше плотность упаковки атомов.

В кубической объёмноцентрированной элементарной ячейке наименьшее расстояние между центрами атомов $d = 0,5a\sqrt{3}$. На таком расстоянии от любого атома находится 8 соседей. Следовательно, координационное число для этой решетки равно восьми. Коэффициент заполнения

Наконец, некоторые металлы (Sn_{β} , In) имеют тетрагональную решетку.

Размеры элементарной ячейки характеризуются периодами (параметрами) a , b , c , под которыми понимают расстояние между ближайшими параллельными атомными плоскостями, образующими элементарную ячейку (рис. III.2). Период решетки измеряется в нанометрах ($1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м} = 10^{\circ} \text{ \AA}$) и в случае металлов изменяется в пределах от 0,1 до 0,7 нм.

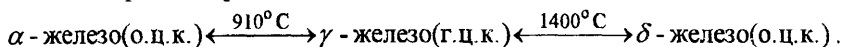
Нетрудно видеть, что на одну элементарную ячейку объёмноцентрированной кубической решетки приходится два атома: один атом в центре куба и

ячейки (относительная плотность упаковки - отношение объема атомов к общему объему) составляет 68%.

Для гранецентрированной кристаллической ячейки координационное число равно *двенадцати*; каждый атом имеет 12 ближайших соседей, что соответствует наибольшей плотности упаковки и расстоянию между центрами ближайших соседей $d = 0,5a\sqrt{2}$. Гексагональная плотноупакованная решетка, для которой $c/a=1,633$, имеет такое же координационное число - *двенадцать*, что также соответствует наибольшей плотности упаковки атомов. Наиболее компактные - гранецентрированная кубическая и гексагональная плотноупакованная ($c/a=1,633$) решетки имеют коэффициент заполнения объема атомами 74%. У некоторых металлов, кристаллизующихся в гексагональной сингонии, отношение c/a находится в пределах 1,57...1,633 и упаковка отклоняется от плотнейшей. Если отношение c/a значительно отличается от 1,633 (например, для цинка и кадмия), то координационное число гексагональной решетки соответствует *шести*. Отметим, что плотность упаковки в примитивной кубической решетке составляет 52 % при координационном числе, равном *шести*.

Некоторые металлы в зависимости от температуры могут существовать в разных кристаллических формах (в разных кристаллографических модификациях). При *полиморфном* превращении атомы кристаллического тела, имеющего решетку одного типа, перестраиваются таким образом, что образуется кристаллическая решетка другого типа. Полиморфное превращение протекает в том случае, если при данной температуре может существовать металл с иной кристаллической решеткой и меньшим значением свободной энергии Гиббса. Полиморфную модификацию, устойчивую при более низкой температуре принято обозначать буквой α , а при более высокой β и т.д.

Полиморфизм элементов (простых веществ) принято называть *аллотропией*. Многие простые вещества существуют в нескольких аллотропных модификациях. Например, для чистого железа при атмосферном давлении известны три модификации:



Равновесный переход чистого металла из одной полиморфной модификации в другую протекает при постоянной температуре и сопровождается выделением тепла, если превращение идет при охлаждении, и поглощением тепла - в случае нагрева. В результате полиморфного превращения образуются новые кристаллические зерна, имеющие размер и форму, отличающиеся от исходной фазы. Поэтому такое превращение также называют *перекристаллизацией*.

9.3. Кристаллизация металлов

Переход металла из жидкого состояния в твердое (кристаллическое) называется *кристаллизацией*. Кристаллизация протекает в условиях, когда вещество переходит в термодинамически более устойчивое состояние с меньшей свободной энергией (изобарно-изотермическим потенциалом) G , т.е. когда мольная свободная энергия кристалла меньше, чем жидкой фазы.

Изменение мольной свободной энергии жидкого и твердого вещества в зависимости от температуры показано на рис. III.4. Выше температуры $T_m^{равн}$ (или что то же самое $T_{kr}^{равн}$) устойчив жидкий металл, имеющий меньшее значение свободной энергии, а ниже этой температуры устойчив твердый металл. При температуре $T_m^{равн}$ мольные свободные энергии жидкого и твердого металла равны. Температура $T_m^{равн} = T_{kr}^{равн}$ соответствует равновесной температуре кристаллизации (или плавления) данного вещества, при которой обе фазы (жидкая и твердая) могут сосуществовать одновременно и притом бесконечно долго. Процесс кристаллизации при этой температуре может протекать лишь при бесконечно медленном отборе теплоты (другими словами процесс кристаллизации равновесный, квазистационарный). С конечной скоростью кристаллизация будет протекать лишь в том случае, если созданы условия, при которых возникает разность свободных энергий $\Delta G = G_{тв} - G_{ж} < 0$.

Следовательно, *реальный процесс кристаллизации может протекать достаточно быстро только при переохлаждении металла ниже равновесной температуры $T_{kr}^{равн}$* . Разность между температурами $T_{kr}^{равн}$ и T_{kr} , при которой может протекать процесс кристаллизации, носит название *степени переохлаждения*: $\Delta T = T_{kr}^{равн} - T_{kr}$ (рис. III.4 и III.5). При прочих равных условиях скорость кристаллизации зависит от степени переохлаждения.

Термические кривые, характеризующие процесс кристаллизации чистых металлов при охлаждении с разной скоростью, представлены на рис. III.5. При достаточно медленном охлаждении степень переохлаждения невелика и процесс кристаллизации протекает при температуре, близкой к равновесной (рис. III.5, кривая V_1). На термической кривой при температуре кристаллизации отмечается горизонтальная площадка, образование которой объясняется выделением скрытой теплоты кристаллизации, что приводит к остановке в падении температуры, несмотря на отвод тепла при охлаждении. С увеличением скорости охлаждения степень переохлаждения возрастает (кривые V_2, V_3) и процесс кристаллизации протекает при температурах, заметно ниже равновесной температуры кристаллизации. Степень

переохлаждения зависит не только от скорости охлаждения, но и от природы металла, его чистоты и не превышает, как правило, 30°C .

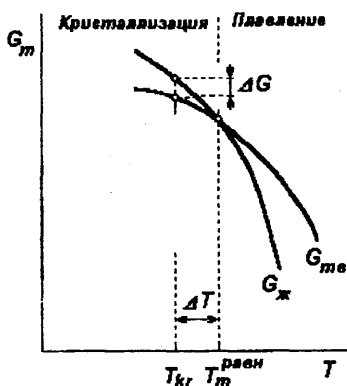


Рис. III.4. Изменение мольной свободной энергии G_m металла в жидком и твердом состояниях в зависимости от температуры

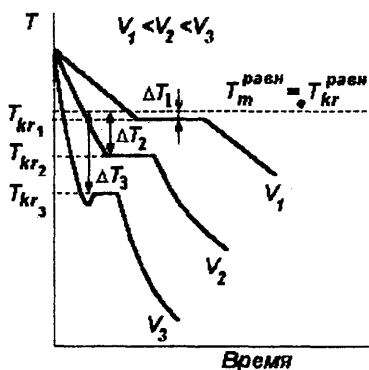


Рис. III.5. Термограммы (кривые охлаждения) при кристаллизации чистых металлов с разной скоростью V_i

Процесс кристаллизации, как впервые установил Д.К.Чернов, начинается с образования кристаллических зародышей (*центров кристаллизации*). Именно при переохлаждении расплава ниже температуры $T_{kr}^{равн}$ во многих местах по всему объему жидкой фазы (рис. III.6) образуются устойчивые, способные к росту, кристаллические зародыши, называемые *критическими*. Продолжение кристаллизации характеризуется как ростом ранее появившихся зародышей, так и появлением новых. Пока образовавшиеся кристаллы растут свободно, они имеют более или менее правильную геометрическую форму. Однако при соприкосновении растущих кристаллов их правильная форма нарушается, так как в этих участках рост граней прекращается. Он продолжается только в тех направлениях, в которых есть свободный доступ для "питающей" жидкости. В результате растущие кристаллы, имеющие сначала геометрически правильную форму, после полного затвердевания получают неправильную внешнюю форму; они называются *кристаллитами*, реже *зернами* (последний термин чаще употребляется для случая формирования новых фаз в результате превращений в твердом состоянии).

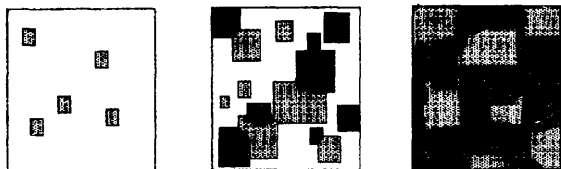


Рис. III.6. Схема кристаллизации металла

9.4. Фазы в металлических сплавах

В многокомпонентных сплавах в зависимости от температуры и характера взаимодействия компонентов могут образовываться следующие фазы: жидкие растворы, твердые растворы, химические соединения.

Твердые растворы. Твердыми растворами называют фазы, в которых один из компонентов сплава (растворитель) сохраняет свою кристаллическую решетку, а атомы другого или других компонентов располагаются в решетке растворителя, изменяя её размеры (периоды). Таким образом, твердый раствор, состоящий из двух или нескольких компонентов, имеет определенный тип решетки и представляет собой одну фазу.

Различают *твердые растворы замещения* (рис. III.7, а) и *твердые растворы внедрения* (рис. III.7, б). При образовании твердого раствора замещения атомы растворенного компонента замещают часть атомов растворителя в узлах его кристаллической решетки. Атомы растворенного компонента могут замещать любые атомы растворителя, взаимное расположение

же всех атомов может быть как статистически неупорядоченным (случайным), так и упорядоченным (ближний порядок).

При образовании твердого раствора внедрения (рис. III.7, б) атомы растворенного компонента располагаются в междоузлиях (пустотах) кристаллической решетки растворителя. При этом внедренные атомы располагаются не в любом междоузлии, а в таких пустотах, где для них имеется больше свободного пространства. Например, в плотноупакованной г.ц.к. решетке наибольшими по размерам будут октаэдрические пустоты (центры шести атомов, образующих пустоту, располагаются в вершинах октаэдра). Октаэдрическая пустота находится в центре элементарной ячейки и в центре каждого ребра

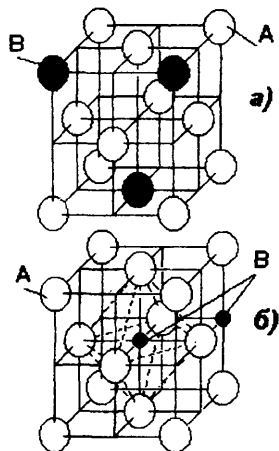


Рис. III.7. Схема образования твердых растворов

(рис. III.7, б), в ней может поместиться сфера радиусом $0,41R$, где R — радиус атомов растворителя в узлах решетки. На элементарную ячейку приходится $(1+12 \cdot \frac{1}{4})$ четыре октаэдрические пустоты, то есть таких пустот в решетке г.ц.к. столько же, сколько атомов растворителя. Кроме октаэдрических в элементарной ячейке есть восемь тетраэдрических пустот, являющихся центрами правильных тетраэдров (каждого октанта куба) и имеющих радиус $0,22R$. В о.ц.к. решетке наибольший объем пустот в центрах граней, где помещается сфера радиусом $0,291R$ (тетраэдрическая пустота).

Так как и электронное строение и размеры атомов растворителя и растворенного компонента различны, то при образовании твердого раствора кристаллическая решетка всегда искажается, и периоды ее изменяются (рис. III.7, а, б). При образовании твердого раствора замещения период решетки может увеличиться или уменьшиться в зависимости от соотношения атомных радиусов растворителя и растворенного компонента. В случае твердого раствора внедрения период решетки растворителя всегда возрастает.

Все металлы в той или иной степени растворяются один в другом в твердом состоянии. Например, в алюминии может растворяться до 5,5% *Cu*, а в меди 39% *Zn* без изменения типа кристаллической решетки растворителей. В тех случаях, когда атомы компонентов могут замещать друг друга в кристаллической решетке в любых количественных соотношениях, образуется непрерывный ряд твердых растворов. Твердые растворы замещения с *неограниченной растворимостью* могут образоваться при соблюдении следующих условий.

1. Компоненты должны обладать одинаковыми кристаллическими решетками. Только в этом случае при изменении концентрации твердого раствора будет возможен непрерывный переход от кристаллической решетки одного компонента к решетке другого.

2. Различие в размерах (ΔR) атомов компонентов должно быть незначительным и относительная разница не превышать 15% (*правило Юм-Розери*).

3. Компоненты раствора должны принадлежать к одной группе периодической системы элементов (или к смежным родственным группам) и в связи с этим обладать близким строением оболочки валентных электронов в атомах.

Например, неограниченно растворяются в твердом состоянии следующие металлы с решеткой г.ц.к.: *Ag* и *Au* ($\Delta R=0,2\%$), *Ni* и *Cu* (3,0%), *Mo* и *W* (9,9%). Такие металлы как *Na*, *Ca*, *K*, *Pb*, *Sr*, атомы которых имеют большой радиус (соответственно, 0,189; 0,197; 0,236; 0,175; 0,215 нм), в *Fe*, *Cu*, *Ag* (радиус атомов 0,126; 0,128 и 0,144 нм) нерастворимы.

Твердые растворы внедрения могут образоваться только в тех случаях, когда диаметр атома растворенного элемента невелик. Поэтому твердые растворы этого типа получаются лишь при растворении в металле, например, в железе (атомный радиус 0,126 нм), молибдене (0,139), хrome (0,127) углерода (атомный радиус 0,077 нм), азота (0,071), водорода (0,046), то есть элементов с малым атомным радиусом. Твердые растворы внедрения могут быть только ограниченной концентрации, поскольку, во-первых, число пустот в решетке ограничено, во-вторых, из-за отталкивания атомы растворенного вещества не занимают соседние пустоты, а атомы основного компонента сохраняются в узлах решетки.

Химические соединения. Химические соединения и родственные им по природе фазы в металлических сплавах многообразны. Характерные особенности химических соединений, образованных по нормальной валентности, следующие.

1. Кристаллическая решетка отличается от решеток компонентов, образующих соединение. Атомы в решетке химического соединения располагаются упорядоченно, то есть атомы каждого компонента расположены закономерно и по определенным узлам решетки. Большинство химических соединений имеют сложную кристаллическую структуру.

2. В соединении всегда сохраняется простое кратное атомное отношение элементов. Это позволяет выразить их состав формулой A_mB_n , где A и B - соответствующие элементы; m и n - целые числа.

3. Свойства соединения сильно отличаются от свойств образующих его компонентов.

4. Температура плавления (диссоциации) соединения постоянна.

5. Образование химического соединения сопровождается значительным тепловым эффектом.

В отличие от твердых растворов химические соединения обычно образуются между компонентами, имеющими большое различие в электронном строении атомов. Типичными примерами химических соединений с нормальной валентностью являются, например, соединения магния с элементами IV-VI групп периодической системы: Mg_2Sn , Mg_2Pb , Mg_2Pb_2 , Mg_3Sb_2 , MgS и др. Соединения одних металлов с другими носят общее название *интерметаллидов* или *интерметаллических соединений*. Химическая связь между атомами в интерметаллидах чаще всего сохраняется металлической. Соединения металла с неметаллом (нитриды, карбиды, гидриды и т.д.), которые могут обладать металлической связью, нередко называют *металлическими соединениями*. Большое число химических соединений, образующихся в металлических сплавах, не подчиняются законам валентности и не имеют постоянного состава. Ниже будут рассмотрены наиболее важные химические соединения, образующиеся в сплавах.

Фазы внедрения. Переходные металлы Fe , Mn , Cr , Mo и др. образуют с углеродом, азотом, бором и водородом (элементами, имеющими малый атомный радиус) соединения типа карбидов, нитридов, боридов и гидридов. Они характеризуются общностью строения, свойств и часто называются *фазами внедрения*. Фазы внедрения имеют формулы: M_4X , (Fe_4N , Mn_4N и др.), M_2X (W_2C , Mo_2C , Fe_2N и др.), MX (WC , VC , TiC , NbC , TiN , VN). Часто фазы внедрения являются фазами переменного состава, а соответствующие им химические формулы обычно характеризуют максимальное содержание в них неметалла.

Кристаллическая структура фаз внедрения определяется отношением атомных радиусов неметалла (R_X) и металла (R_M). Если $R_X/R_M < 0,59$, то

атомы металла в этих фазах образуют одну из простых кристаллических решеток: кубическую (с координационным числом 8) или гексагональную (с координационным числом 12), в которую внедряются атомы неметалла, занимая в ней определенные пустоты. Однако в отличие от рассмотренных выше твердых растворов внедрения, образующихся при малых концентрациях второго компонента (C , N , H) и имеющих решетку металла растворителя, фазы внедрения имеют кристаллическую решетку, отличную от решетки металла. На базе фаз внедрения легко образуются *твердые растворы вычитания*, называемые иногда твердыми растворами с дефектной решеткой. В твердых растворах вычитания часть узлов решетки, которые должны быть заняты атомами одного из компонентов, оказываются свободными. В избытке, по сравнению со стехиометрическим соотношением M_nX_m имеется другой компонент. Растворы вычитания образуются, например, в карбидах VC , TiC , ZrC , NbC и др.

Если условие $R_X/R_M < 0,59$ не выполняется (например, для карбидов железа, марганца и хрома), то образуются соединения с более сложными решетками; такие соединения нельзя считать фазами внедрения.

9.5. Ионная модель структуры кристаллов

Свойства многих неорганических соединений можно объяснить, приняв во внимание, что они состоят из ионов, т.е. из положительно и отрицательно заряженных атомов или групп атомов. Допущение о почти постоянных величинах ионных радиусов может быть использовано для предсказания типа ионной решетки, поскольку последний определяется в ионной теории соотношением размеров катионов и анионов. Если считать, что ионы в решетке являются сферами определенного радиуса, то относительно большие анионы образуют плотную шаровую упаковку, а катионы малого размера размещаются в её пустотах (междоузлиях). Например, в структуре $CsCl$ катионы цезия и анионы хлора образуют две простые кубические подрешетки, совмещающиеся путем трансляции на $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$. В результате каждый ион Cs окружен восемью ионами Cl , образующими куб, и наоборот (рис. III.8, а). В широко распространенном структурном типе поваренной соли $NaCl$ катионы натрия и анионы хлора располагаются в узлах кубической гранецентрированной решетки (рис. III.8, б). При этом подре-

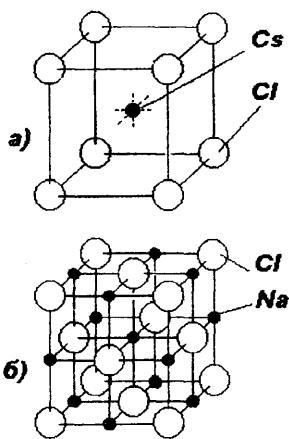


Рис. III.8. Структура хлористого цезия $CsCl$ (а) и поваренной соли $NaCl$ (б)






сетка хлора переводится в подрешетку натрия трансляцией на $\frac{1}{2}00$. В структуре $NaCl$ каждый атом натрия октаэдрически окружен шестью атомами хлора, и наоборот.

Структура ионного кристалла устойчива, если каждый ион соприкасается только с ионами противоположного знака, что возможно только при определенных величинах соотношения радиусов катиона и аниона R_K/R_A . При уменьшении размера центрального катиона ниже определенной величины анионы начинают касаться друг друга и создаются условия для "свободного перемещения" катионов между анионами, что делает неустойчивой структуру и может привести к её перестройке с изменением координационного числа центрального катиона. Поэтому касание анионов, образующих ближайшее окружение центрального катиона, позволяет рассчитать минимальное отношение R_K/R_A , при котором структура ионного кристалла еще устойчива (нижний предел устойчивости):

$$R_K(\text{центрального катиона})/R_A(\text{окружающих анионов}).$$

Таблица III.2

Отношения радиусов и координационные числа ионных решеток

Координационное число	Конфигурация	Отношение радиусов	Примеры
3		0,15	Тип BN BN (0,15)
4		0,22	Тип ZnS MgTe (0,37) BeO (0,26)
6		0,41	Тип NaCl LiJ (0,35) CaS (0,61) SrS (0,73)
8		0,73	Тип CsCl CsCl (0,91) CsJ (0,75)
(12)		1,0	Плотнейшая шаровая упаковка

Например, при соприкосновении анионов в решетке типа $NaCl$ центральный катион тоже касается анионов и находится в октаэдрическом междоузлии. При этом координационное число равно шести (рис. III.8, б) и соблюдается следующее соотношение между R_K и R_A :

$$2(R_A + R_K)^2 = (2R_K)^2.$$

Отсюда нижний предел устойчивости ионной структуры типа поваренной (каменной) соли определяется равенством $R_K/R_A = 0,414$, так что в ионной теории такая структура считается устойчивой при $R_K/R_A \geq 0,414$. Для кубического расположения анионов вокруг катиона (координационное число восемь), например, в структуре типа $CsCl$, имеем (рис. III.8, а)

$$(R_A + R_K)^2 = 3 \cdot R_A^2;$$

$$R_K/R_A = 0,732,$$

так что структура типа хлористого цезия устойчива при $R_K/R_A \geq 0,732$.

В случае одинаковых размеров ионов $R_K/R_A = 1$ имеет место плотнейшая упаковка шаровых атомов (ионов) с координационным числом, равным двенадцати.

10. РАВНОВЕСИЯ В ОДНОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ

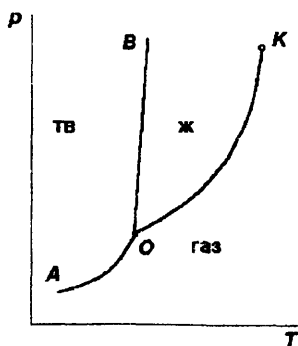
Равновесное состояние системы считается определенным, если известно уравнение состояния её, определяющее количественную связь между параметрами, характеризующими состояние системы. В общем случае вид уравнений состояния системы в целом и отдельных её фаз остается неизвестным. Исключением является лишь идеальный газ, равновесное состояние которого описывается уравнением Клапейрона-Менделеева. Поэтому приобретает значение экспериментальное определение связей между различными параметрами - температурой, давлением, концентрациями компонентов в практически важных системах в состоянии равновесия. Полученные данные представляют в виде *диаграмм состояния*, графически характеризующих искомые закономерности и связи параметров изучаемых систем.

Для однокомпонентной системы (для одного моля чистого вещества) в уравнение состояния входят лишь три переменные: T , p и V . Любые две из них можно рассматривать как независимые переменные, а третью как функцию. Обычно в качестве независимых параметров принимают температуру и давление. Откладывая значение их по осям координат, получаем *фигуративные точки*, отражающие состояние и условия существования системы. Совокупность всех фигуративных точек и представляет диаграмму состояния (p - T - диаграмму вещества).

В соответствии с правилом фаз в однокомпонентной системе в равновесии могут находиться одна, две и максимум три фазы. Однокомпонентная однофазная система имеет две степени свободы, двухфазная - одну и трехфазная - ни одной. Иначе, однокомпонентная однофазная система является бивариантной, двухфазная - моновариантной, трехфазная - нонвариантной. Это означает, что на диаграмме состояния в координатах давле-

ние - температура совокупность точек однофазного равновесия будет занимать определенную часть плоскости (область, поле), в пределах которой возможно изменение двух параметров - температуры и давления - без изменения фазового состояния системы. Моновариантность двухфазной системы означает, что при произвольном выборе величины одного параметра, например температуры, другой (давление) приобретает вполне определенное значение для данной конкретной системы, то есть должна существовать функция $p = \varphi(T)$. Математический вид этой функции может быть определен термодинамическим анализом двухфазного равновесия, а численные значения коэффициентов полученного уравнения найдены по экспериментальным данным. На диаграмме состояния этой функции должна соответствовать линия как совокупность точек двухфазного равновесия. Трехфазная система невариантна. Это значит, что она может существовать только при одном значении температуры и одном значении давления и на диаграмме состояния этому соответствует одна точка.

Типичная диаграмма состояния однокомпонентной системы представлена на рис. III.9. Такую диаграмму состояния имеют не только простые вещества, но и химические соединения, обладающие строго определенным (постоянным) составом во всех агрегатных состояниях. В соответствии с вышесказанным на диаграмме состояния имеется тройная точка O , точка пересечения трех кривых - линий OA , OB и OK , разделяющих диаграмму на три поля. Эти поля представляют собой области существования различных фаз - твердой, жидкой и газообразной. Линии OK , OA и OB , ограничивающие поля однофазного равновесия, соответствуют двухфазным состояниям. Линия OK характеризует



моновариантное равновесие жидкой и газообразной фаз и представляет собой зависимость давления насыщенного пара жидкости от температуры. Кривая OA характеризует моновариантное равновесие твердой и газообразной фаз и определяет давление насыщенного пара над твердой фазой. Равновесие жидкости с твердым телом определяется линией OB , называемой кривой плавления. Наклон всех кривых на диаграмме состояния определяется знаком и величиной производной dp/dT в соответствии с

Рис. III.9. Диаграмма состояния простой однокомпонентной системы

уравнением Клаузиуса-Клапейрона

$$\left| \frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_r H}{T \cdot \Delta_r V} \right. \quad (\text{III.10})$$

где $\Delta_{tr}H$ - мольная энтальпия фазового перехода, $\Delta_{tr}V$ - разность мольных объемов фаз.

Для процессов испарения, возгонки и плавления $\Delta_{tr}H > 0$. Мольный объем газа всегда больше мольных объемов жидкой или твердой фаз, поэтому для испарения и возгонки $\Delta_{tr}V > 0$ и $dp/dT > 0$; значит кривые OK и OA всегда имеют положительный наклон. Процессы плавления большинства веществ сопровождаются увеличением объема, поэтому $dp/dT > 0$ и кривая OB наклонена вправо. Однако для воды, висмута, сурьмы и некоторых других веществ мольный объем жидкой фазы меньше мольного объема твердого вещества, поэтому $\Delta_{tr}V < 0$ и $dp/dT < 0$. Графически это соответствует отрицательному наклону кривой. Следует также отметить, что вблизи тройной точки O кривая возгонки OA круче кривой испарения OK , так как теплота возгонки больше теплоты испарения:

Большинство диаграмм состояния однокомпонентных систем оказываются более сложными. Это связано с явлением *полиморфизма*. Многие твердые вещества, химические соединения существуют в нескольких кристаллических формах (*аллотропических модификациях*). Каждая аллотропическая модификация - новая фаза и, следовательно, имеет свое поле на диаграмме состояния. Примером однокомпонентной системы, в которой имеет место полиморфное превращение, может служить сера, диаграмма состояния которой представлена на рис. III.10. Кристаллическая сера может существовать в двух модификациях - ромбической и моноклинной. Поэтому на диаграмме состояния имеются четыре поля, фигуративные точки которых определяют условия устойчивого существования каждой из четырех фаз: ромбической $S_{ромб}$ и моноклинной $S_{мон}$ кристаллической серы, жидкой $S_{ж}$ и парообразной $S_{г}$ серы. Области существования ромбической и моноклинной серы разграничены линией двухфазного равновесия AB

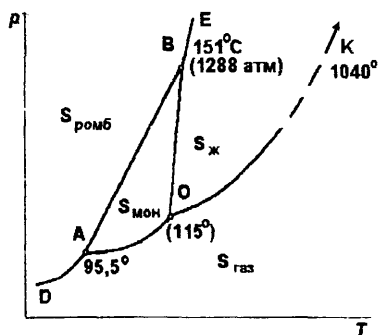
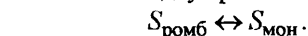
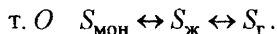
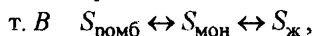
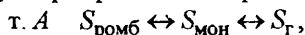


Рис. III.10. Диаграмма состояния серы



На диаграмме обнаруживаются три тройные точки A , B и O . Каждая из них характеризует трехфазное неинвариантное равновесие:



Кривые двухфазного равновесия жидкости и газа при высоких температурах и давлениях заканчиваются в *критической точке* K (рис. III.9, III.10), где жидкость и газ становятся неразличимыми по своим свойствам.

11. РАВНОВЕСИЯ В ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ

11.1. Диаграммы состояния двухкомпонентных систем

В общем случае для характеристики состояния двухкомпонентной системы необходимо знать четыре переменные T , P , c_1 и c_2 . Если концентрации выражать в мольных долях или в процентах, то одна из концентраций не является независимой. Это вполне очевидно. Следовательно, состояние двухкомпонентной системы может быть представлено фигуративной точкой в трехмерном пространстве с координатами T - P - $x_1(x_2)$. Совокупность всех фигуративных точек представляет в данном случае объемную диаграмму состояния.

В соответствии с правилом фаз в двухкомпонентной системе в равновесии могут находиться не более четырех фаз. Двухкомпонентная однофазная система является трехвариантной, двухфазная - двухвариантной, трехфазная - одновариантной и четырехфазная - безвариантной. Это означает, что состояние четырехфазной системы на диаграмме соответствует одной точке в пространстве (*четверной* точке), задающей определенные значения переменных T , P , и $x_1(x_2)$. Состояние трехфазной системы описывается линией в пространстве. Совокупность точек двухфазных равновесий образует поверхности раздела пространства, точки которого соответствуют однофазному состоянию. Такое объемное изображение фазовых равновесий весьма сложно даже для простейших систем, и чтение объемных диаграмм затруднено. Поэтому на практике прибегают к упрощенным диаграммам (сечениям объемной диаграммы плоскостями, отвечающими постоянному давлению или температуре).

Особое значение для металлургической практики имеют диаграммы при постоянном давлении в координатах температура-состав, которые устанавливают связь между температурами фазовых переходов и составом. Положение линий двухфазного равновесия, разделяющих области устойчивого существования конденсированных фаз, на таких диаграммах состояния-изобарных сечениях незначительно зависит от давления. Поэтому диаграмма, справедливая для нормального давления, может быть достаточно точной в большом интервале давлений, включающем в себя иногда десятки атмосфер. Правило фаз, применяемое при анализе таких диаграмм, записывается в виде выражения

$$c = k + 1 - f, \quad (\text{III.11})$$

в котором учтено постоянство давления.

Рассмотрим некоторые диаграммы состояния двухкомпонентных систем.

11.2. Система с неограниченной растворимостью компонентов в жидком и твердом состояниях

Такая система характеризуется диаграммой состояния, показанной на рис. III.11. По оси абсцисс отложен состав - концентрации компонентов A и B , выраженные в молярных долях; по оси ординат - температура. Точки a и b на этой диаграмме определяют температуры плавления (или кристаллизации) чистых веществ A и B при давлении p , для которого построена диаграмма. Именно при этих температурах на термограммах, снятых при достаточно медленном охлаждении жидких чистых A и B , обнаруживаются горизонтальные площадки, свидетельствующие о протекании процессов кристаллизации. Двухфазные однокомпонентные системы ($A_{\text{ж}}+A_{\text{тв}}$) и ($B_{\text{ж}}+B_{\text{тв}}$) при $p=\text{const}$ невариантны ($c = k+1-f=1+1-2=0$). Верхнюю кривую $a2'11b$ называют *кривой ликвидуса*, ординаты точек которой определяют температуры *начала* кристаллизации расплавов различного состава при их охлаждении (или температуры *конца* плавления при нагревании). Фигуративные точки области диаграммы выше кривой ликвидуса определяют состояния (температуры и составы) однородных жидких растворов (Ж). Кривая ликвидуса показывает, что температура начала кристаллизации растворов с изменением их составов изменяется в пределах от T_a до T_b . Нижнюю кривую $a2n1'b$ называют *кривой солидуса*, которая определяет температуры *конца* кристаллизации расплавов (начала плавления твердых растворов α при нагревании). Ниже кривой солидуса расположена область однофазных твердых растворов (α). Точки области диаграммы между кривыми ликвидуса и солидуса представляют состояния двухфазных систем, образуемых кристаллами твердого раствора α и расплавом Ж ($\alpha+\text{Ж}$). Таким образом, кривые ликвидуса и солидуса делят диаграмму на три фазовые области: две области однородных жидких (Ж) и твердых (α) растворов и одну двухфазную область ($\text{Ж}+\alpha$).

Кроме температур начала и конца фазовых превращений, кривые ликвидуса и солидуса определяют еще и составы равновесных фаз (жидкого Ж и твердого α -растворов) при той или иной температуре в интервале кристаллизации. Фигуративные точки, определяющие составы двух равновесных (сосуществующих или сопряженных) фаз, называются *сопряженными точками*, например, точки l и l' , l и n и 2 и $2'$. Линии, соединяющие сопряженные точки (линии $11'$, $l1n$ и $22'$), называют *конодами*. Конода обязательно является изотермой и проводится через фигуративную точку двухфазной системы. Например, фигуративная точка k определяет температуру T_k и валовый состав x'_B двухфазной системы ($\text{Ж}_I+\alpha_n$). Конода, проведенная

через эту точку k , пересекает линию ликвидус и солидус в точках l и n , абсциссы которых определяют составы равновесных жидкой $Ж_l$ и твердой α_n фаз. Как видно, составы равновесных фаз существенно отличаются от валового: твердая фаза обогащена тугоплавким компонентом B , а жидкая - легкоплавким компонентом A .

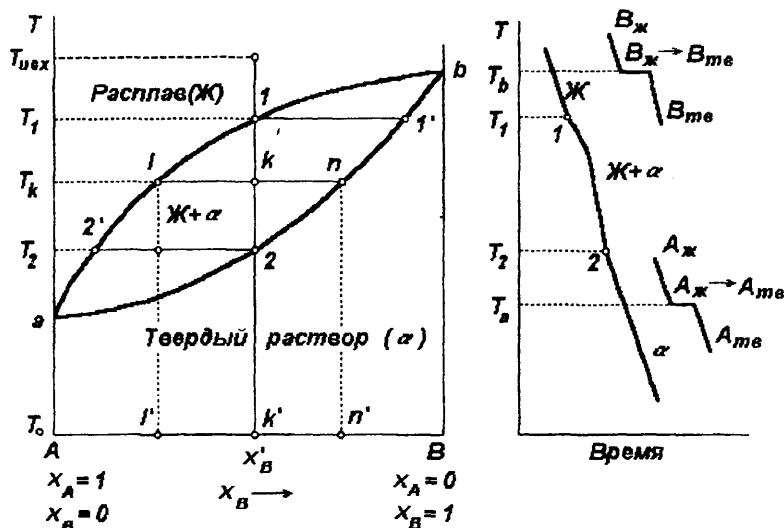
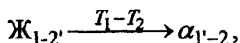


Рис. III.11. Диаграмма состояния системы ($p=\text{const}$) с неограниченной растворимостью компонентов в твердом и жидком состояниях и термограммы сплавов

Рассмотрим кристаллизацию одного из растворов-сплавов, например, сплава состава x'_B . При температурах выше T_1 этот сплав представляет собой ненасыщенный жидкий раствор. При понижении температуры от некоторой $T_{\text{исх}}$ до T_1 идет охлаждение жидкого раствора. Состав фазы не меняется и соответствует точкам на ординате x'_B . При температуре T_1 расплав становится насыщенным относительно кристаллов α . При малейшем уменьшении температуры ниже T_1 из жидкости, состав которой определяется точкой l на кривой ликвидуса, выделяются первые кристаллы твердого α -раствора, состав которых определяется точкой l' на кривой солидуса. Начальную стадию кристаллизации можно отразить условной записью $Ж_l \xrightarrow{T_1} \alpha_{l'}$. Так как из жидкости состава точки l ($Ж_l$) выделяются кристаллы твердого α -раствора состава точки l' ($\alpha_{l'}$), обогащенные компонентом B , то жидкость при охлаждении ниже T_1 будет обогащаться компонентом A . По мере кристаллизации сплава состав жидкого раствора изменяется в соответствии с кривой ликвидуса от точки l к точке k и далее к точке

2'. Рассматриваемый процесс кристаллизации сплава можно представить условной записью



где T_1 и T_2 - температуры начала и конца кристаллизации, а индексы 1, 2' и 1', 2 - отвечают начальным и конечным составам соответственно жидкого расплава и твердого α -раствора в интервале кристаллизации T_1-T_2 . Стрелка указывает направление фазового превращения. Указанное изменение составов равновесных фаз в интервале кристаллизации строго согласуется с изменением их количеств - уменьшения количества жидкости и, наоборот, увеличения количества α -кристаллов, что подчиняется так называемому *правилу рычага*, которое будет рассмотрено ниже.

При построении диаграмм состояния широко используют данные термического анализа, который состоит в измерении температур охлаждаемого сплава во времени. Результаты таких измерений представляют в виде термограмм, простейшие из которых строятся в координатах температура - время. На рис. III.11 показана термограмма - кривая охлаждения сплава состава x'_B рассматриваемой системы в сравнении с кривыми охлаждения чистых компонентов. На кривой охлаждения сплава состава x'_B имеются две характерные точки перелома 1 и 2, соответствующие температурам начала и конца кристаллизации. На кривых охлаждения чистых компонентов A и B - горизонтальные площадки при температурах плавления компонентов T_a и T_b соответственно.

Различия в кривых охлаждения можно объяснить с помощью правила фаз. Согласно этому правилу, равновесие чистого жидкого и кристаллического компонента при температуре его плавления является инвариантным ($c=k+1-f=1+1-2=0$). Следовательно, оно возможно только при постоянной температуре. На кривой охлаждения этому равновесию соответствует горизонтальный участок - температурная остановка, которая связана с выделением теплоты. Пока идет кристаллизация, эта теплота компенсирует её отвод в окружающую среду. Равновесие жидкого расплава и твердого α -раствора двухкомпонентной системы по правилу фаз является моновариантным ($c=k+1-f=2+1-2=1$) и поэтому реализуется в некотором интервале температур, в интервале кристаллизации. На термограмме сплава любого состава горизонтальная площадка отсутствует. Это связано с тем, что по мере кристаллизации изменяется состав расплава, а следовательно, и температура его кристаллизации (расплав обогащается более легкоплавким компонентом). Начало кристаллизации и её окончание на кривой охлаждения обнаруживается по точкам (1 и 2), в которых изменяется скорость охлаждения, а кривая охлаждения претерпевает изломы.

Из правила фаз следует, что в случае равновесия жидкого и твердого растворов (в области Ж+ α диаграммы на рис. III.11) можно менять лишь одну переменную из трех (T и две концентрации компонента B в жидком расплаве и твердом растворе). Очевидно, такой независимой переменной должна быть температура, поскольку задавая её, легко определить составы жидкости и α -кристаллов. Например, проведя коноду при температуре T_k , получаем составы жидкости и α -растворов по положению точек l и n соответственно.

В качестве независимой переменной можно взять и состав одной из равновесных фаз. Тогда в области Ж+ α состав другой, сосуществующей, фазы и температура кристаллизационного равновесия определяются также вполне однозначно с помощью коноды, проведенной на диаграмме через заданную сопряженную точку.

В областях существования однородных растворов (жидкого или твердого) число степеней свободы равно двум ($c=2+1-1=2$), и можно произвольно менять температуру и состав фазы - растворы являются ненасыщенными.

11.3. Правило рычага

С помощью правила рычага можно определять относительные количества равновесных фаз при любой температуре.

Для вывода этого правила обратимся к диаграмме состояния, представленной на рис. III.11. Рассмотрим состояние системы, отвечающее на диаграмме фигуративной точке k . Проведем через точку k коноду ln . Составим уравнение материального баланса для системы валового состава x'_B , которая при температуре T_k состоит из двух фаз - жидкого расплава состава точки l и твердого раствора состава точки n . Мольная доля компонента A в жидком растворе измеряется отрезком Bl' , а в твердом - отрезком Bn' . Если через $n_{\text{ж}}$ обозначить число молей жидкости, а через n_{α} - число молей α -кристаллов, то количество компонента A в жидкой фазе определится произведением $n_{\text{ж}} \cdot Bl'$, а в α -кристаллах - $n_{\alpha} \cdot Bn'$. Общее число молей компонента A в сплаве равно $n \cdot Bk'$ (отрезком Bk' измеряется концентрация компонента A в исходном сплаве). Тогда уравнение материального баланса (по компоненту A) имеет вид

$$n \cdot Bk' = n_{\text{ж}} \cdot Bl' + n_{\alpha} \cdot Bn'. \quad (\text{III.12})$$

Так как

$$n = n_{\text{ж}} + n_{\alpha}, \quad (\text{III.13})$$

то

$$(n_{\text{ж}} + n_{\alpha}) Bk' = n_{\text{ж}} \cdot Bl' + n_{\alpha} \cdot Bn'$$

или после преобразований

$$\frac{n_{\alpha}}{n_{\beta}} = \frac{Bl' - Bk'}{Bk' - Bn'}.$$

Разность $Bl' - Bk'$ определяет отрезок kl , а разность $Bk' - Bn'$ - отрезок kn . Тогда окончательно можно записать

$$\frac{n_{\alpha}}{n_{\beta}} = \frac{kl}{kn}. \quad (\text{III.14})$$

Выражение (III.14) является записью правила рычага, которое может быть сформулировано следующим образом:

количества сосуществующих фаз обратно пропорциональны отрезкам, на которые фигуративная точка системы делит проходящую через неё коноду.

Правило рычага записывается аналогичным выражением, если состав выражать не мольными долями, а массовыми процентами; при этом количества фаз должны определяться не молями, а массами. Выражение (III.14) показывает, во сколько раз количество одной из равновесных в системе больше количества другой фазы. Очевидно, что доля α -кристаллов при T_k определяется отношением отрезков kl/nl , т.е. отношением части коноды, прилежащей к кривой ликвидуса, ко всей коноде. Аналогично доля жидкости β определяется отношением отрезков kn/nl , т.е. отношением части коноды, прилежащей к кривой солидуса, ко всей коноде.

Справедливость этих утверждений, следующих из образа двуплечих коромысловых весов, можно показать, если уравнение (III.14) записать с учетом выражения (III.13)

$$\frac{n_{\alpha}}{n - n_{\alpha}} = \frac{kl}{kn},$$

откуда

$$n_{\alpha}(kn + kl) = n \cdot kl$$

или

$$\frac{n_{\alpha}}{n} = \frac{kl}{nl}. \quad (\text{III.15})$$

Аналогично получается выражение

$$\frac{n_{\beta}}{n} = \frac{nk}{nl}. \quad (\text{III.16})$$

С помощью правила рычага можно оценить изменение относительных количеств равновесных фаз в сплаве при его кристаллизации. При температуре начала кристаллизации T_1 (рис. III.11) относительное количество α_1 -кристаллов равно нулю, а жидкой фазы равно единице, или 100%, так как отрезок $l1'$, соответствующий количеству жидкой фазы, является всей конодой. Затем по мере уменьшения температуры количество α -фазы увеличивается, а жидкой - уменьшается; соотношение их количеств, например, при температуре T_k находится в соответствии с уравнением

(III.14), а относительные количества обеих фаз меньше единицы в соответствии с уравнениями (III.15) и (III.16). При дальнейшем уменьшении температуры доля кристаллов стремится к единице, а доля жидкости - к нулю и при температуре конца кристаллизации T_2 жидкая фаза исчезает (отрезок 2'2, соответствующий количеству твердой фазы, совпадает с конодой).

Правило рычага применимо не только к бинарным кристаллизующимся сплавам-растворам, но и вообще к любым двухфазным системам независимо от числа компонентов, агрегатного состояния и природы равновесных фаз. Необходимым условием применения этого правила является знание положения всех трех точек на коноде, то есть знание валового состава системы и составов равновесно сосуществующих фаз.

11.4. Система с неограниченной растворимостью компонентов в жидком и ограниченной растворимостью в твердом состоянии

Ограниченная растворимость компонентов в твердом состоянии означает, что однородные твердые растворы компонента B в растворителе A (α -растворы) образуются лишь до определенной концентрации B (до растворимости при данной температуре) и твердые растворы компонента A в растворителе B (β -растворы) - до определенной концентрации A .

Для таких систем возможны два варианта диаграммы состояния:

- а) твердые растворы образуют *эвтектику*;
- б) твердые растворы участвуют в *перитектическом превращении*.

А. Система эвтектического типа. Диаграмма состояния такой системы представлена на рис. III.12 вместе с термограммами некоторых сплавов.

Линия, состоящая из кривых $A'e$ и $B'e$, определяет температуры начала кристаллизации и является линией ликвидуса. Линия $A'aebB'$ - линия солидуса, определяющая температуры конца кристаллизации сплавов. Кривые ac и bd - *линии сольвуса*, определяющие зависимость от температуры растворимости компонентов друг в друге в твердом состоянии. Кривая солидуса $A'a$ и сольвуса ac ограничивают область существования ненасыщенных твердых α -растворов компонента B в A . Кривая ac определяет концентрации насыщенных α -растворов. При понижении температуры насыщенного раствора или при добавлении к нему компонента B из α -раствора начинают выделяться вторичные (или избыточные) кристаллы β -раствора. Аналогично кривая солидуса $B'b$ и сольвуса bd ограничивает область ненасыщенных твердых β -растворов компонента A в B , а линия bd определяет состояние β -раствора, насыщенного относительно α -кристаллов. Кривые сольвуса ac и bd вместе с *эвтектической горизонталью* ab ограничивают область двухфазного равновесия твердых α и β -растворов, насыщенных относительно друг друга.

Для выяснения возможных в системе превращений рассмотрим кристаллизацию некоторых сплавов.

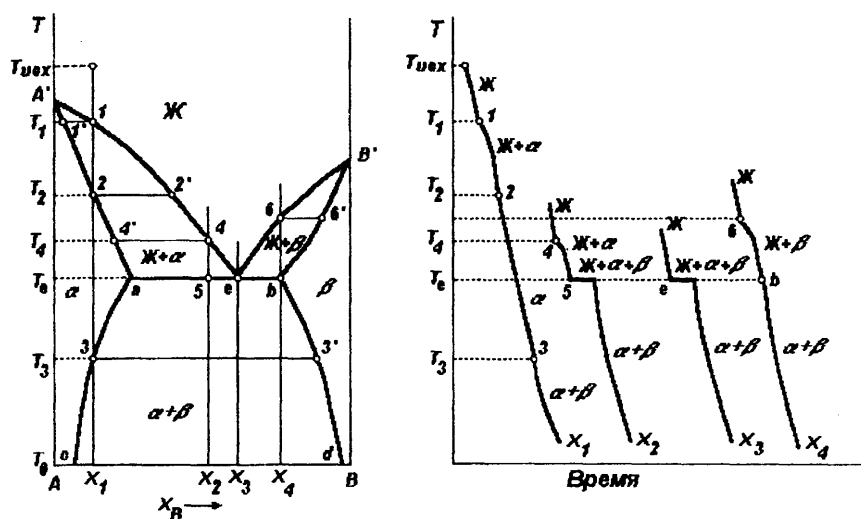
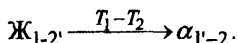


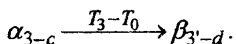
Рис. 3.12. Диаграмма состояния с эвтектикой и термограммы сплавов

Сплав состава x_1 . Исходное состояние сплава изображается одной из фигуративных точек, лежащих выше точки 1. Сплав представляет собой ненасыщенный жидкий раствор компонентов A и B. При понижении температуры до T_1 идет простое охлаждение раствора. При температуре T_1 жидкий раствор становится насыщенным относительно α -кристаллов, и в интервале температур T_1 - T_2 идет выделение первичных кристаллов α -раствора. За счет этого экзотермического процесса на соответствующей сплаву x_1 термограмме в точке 1 отмечается замедление охлаждения.

По мере кристаллизации изменяются составы равновесных фаз. Состав жидкости меняется по линии $A'e$ от точки 1 до точки 2', а состав твердого α -раствора по линии $A'a$ от точки 1' до точки 2. Процесс кристаллизации представим записью:

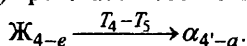


При температуре T_2 весь расплав затвердевает, и в интервале температур T_2 - T_3 представляет одну равновесную фазу - α -твердый раствор. Этот раствор ненасыщен, идет его охлаждение. Валовый состав α -раствора при этом в точности соответствует составу исходного жидкого сплава. При достижении температуры T_3 α_3 -раствор становится насыщенным по отношению к β_3 -раствору. Поэтому при температурах ниже T_3 из α -кристаллов выделяются β -кристаллы:



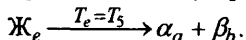
Система оказывается двухфазной и моновариантной ($c=k+1-f=2+1-2=1$). Равновесие $\alpha+\beta$ реализуется в интервале температур от T_3 до T_0 . Заданной в этом интервале температуре отвечают строго определенные составы сосуществующих α - и β -растворов, которые можно найти, проведя при этой температуре коноду. Например, при T_0 состав насыщенного α -раствора определяется точкой c , а состав насыщенного β -раствора - точкой d . Система представляет смесь кристаллов насыщенных α - и β -растворов, причем в смеси валового состава x_1 преобладают α -кристаллы (в соответствии с правилом рычага $n_{\alpha c} / n_{\beta d} = x_1 d / x_1 c$).

Сплав состава x_2 . Кристаллизация сплава в интервале температур от T_4 до $T_5(T_e)$ протекает в соответствии со схемой



К моменту достижения температуры $T_5=T_e$ система двухфазна и состоит из жидкого раствора $Ж_e$ и первичных кристаллов твердого раствора α_a . Соотношение количеств этих фаз $\alpha_a/Ж_e$ соответствует отношению отрезков $e5/a5$.

Жидкий раствор $Ж_e$ насыщен одновременно по отношению к α и β -кристаллам, и поэтому при отводе тепла из жидкой фазы одновременно выделяются кристаллы α - и β - фаз; идет кристаллизация по схеме:



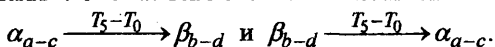
Раствор состава e при T_e одновременно находится в равновесии с двумя твердыми фазами и носит название *эвтектической жидкости* или просто *эвтектики* (от греческого - "легко плавящийся"). Жидкая эвтектика в процессе кристаллизации переходит в твердую эвтектику - смесь кристаллов двух фаз. Соответственно температуру T_e называют эвтектической температурой, а линию ab - эвтектической горизонталью.

Система в состояниях, отвечающих фигуративным точкам линии ab , является трехфазной (расплав, кристаллы α - и β - растворов) и поэтому инвариантной ($c= 2+1-3= 0$). Кристаллизация протекает в условиях постоянства температуры и составов всех трех фаз. На кривой охлаждения эвтектическому превращению соответствует горизонтальная площадка. По окончании кристаллизации эвтектики сплав x_2 оказывается состоящим из двух фаз ($\alpha_a+\beta_b$). Соотношение между количествами этих фаз отвечает выражению

$$\frac{n_{\alpha_a}}{n_{\beta_b}} = \frac{b5}{a5}.$$

Сразу после кристаллизации при эвтектической температуре T_e сплав состоит из α_a и β_b -растворов максимальной концентрации (компонента B в α - и компонента A в β -растворе). При охлаждении до температуры T_0 из-за

уменьшения растворимости компонентов из α -фазы будут выделяться вторичные β -кристаллы, а из эвтектических β -кристаллов - наоборот вторичные α -кристаллы. Схематично это можно записать как



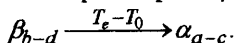
Выделения одной фазы из другой - процесс экзотермический. Это сказывается на скорости охлаждения, наблюдаемой по термограмме. Составы фаз являются функцией температуры ($c=2+1-2=1$) и с изменением температуры изменяются по линиям сольвуса ac и bd . При температуре T_0 составы фаз сплава x_2 те же, что и сплава x_1 , однако количественное соотношение фаз оказывается для сравниваемых сплавов разным. Для сплава x_2 при T_0 справедливо иное соотношение

$$\frac{n_{\alpha_c}}{n_{\beta_d}} = \frac{x_2 d}{x_2 c}.$$

Сплав состава x_3 имеет эвтектический состав. При его охлаждении до T_e никаких превращений не происходит. При температуре T_e расплав сразу кристаллизуется с образованием смеси α_a - и β_b -кристаллов. В момент окончания кристаллизации эвтектики соотношение количеств фаз α_a и β_b определится отношением отрезков be/ae . При охлаждении сплава до T_0 идут процессы выделения вторичных β - и α -кристаллов. Конечное состояние сплава x_3 оказывается таким же, как и сплава x_1 и x_2 , но соотношение фаз иное и соответствует выражению

$$\frac{n_{\alpha_c}}{n_{\beta_d}} = \frac{x_3 d}{x_3 c}.$$

Сплав x_4 , отвечающий по составу точке b (максимальной растворимости компонента A в B в твердом состоянии), при температурах ниже ликвидуса кристаллизуется аналогично сплаву x_2 , но с выделением первичных β -кристаллов. При эвтектической температуре β -раствор принимает состав точки b , а жидкий (J_e) исчезает (часть коноды, характеризующая количество жидкости, равна нулю, обращается в точку). Отсутствие эвтектической жидкости приводит к отсутствию на термограмме при T_e горизонтальной площадки. При температурах ниже T_e идет выделение вторичных кристаллов α -раствора из β -фазы



При T_0 составы фаз сплава те же, что и в сплавах x_1 , x_2 и x_3 , но соотношение фаз снова другое и соответствует выражению $n_{\alpha_c} / n_{\beta_d} = x_4 d / x_4 c$.

Б. Система перитектического типа. Рассмотрим другой вариант, диаграмму состояния с перитектическим равновесием (от греческого пери - "вокруг"). Перитектическое равновесие - это трехфазное равновесие жидкости с ранее выпавшими кристаллами одной фазы, окруженными кристаллами второй образующейся фазы.

Такая диаграмма состояния изображена на рис. III.13. Диаграмма линиями температур начала фазовых превращений поделена на несколько областей, фигуративные точки в которых отражают либо двухфазное моновариантное, либо однофазное бивариантное равновесие.

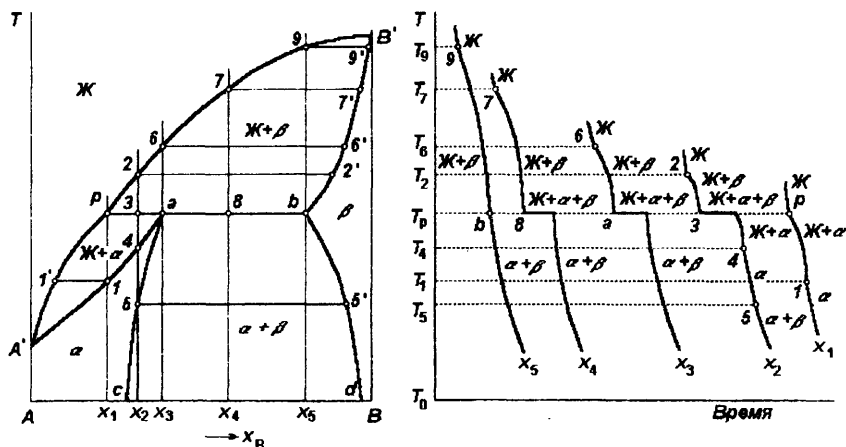


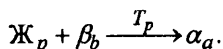
Рис. III.13. Диаграмма состояния перитектического типа и термограммы сплавов

Конода rab отражает равновесное трехфазное невариантное состояние системы, связанное с протеканием *перитектического превращения*. Горизонталь rab и точка p называются *перитектическими*.

Рассмотрим кристаллизацию наиболее интересных для анализа данной системы сплавов с концентрацией в интервале $p-b$, сплавов x_1-x_5 (рис. III.13). Начальный этап кристаллизации четырех сплавов x_2-x_5 сводится к выделению первичных кристаллов твердого β -раствора (при кристаллизации сплава x_1 в интервале температур T_p-T_1 образуется α -раствор). Фазовое превращение идет в интервале от температур ликвидуса до T_p и к моменту достижения температуры T_p системы x_2-x_4 состоят из двух фаз: жидкой состава точки p и твердого β -раствора состава точки b . Кристаллизация сплава x_5 при T_p полностью заканчивается и дальнейшее охлаждение β -раствора приводит к выделению из него вторичных кристаллов α -раствора

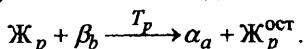
Жидкий раствор перитектического состава $Ж_p$, весьма обедненный компонентом B по сравнению с β -раствором состава b , оказывается ненасыщенным по отношению к β_b -кристаллам. В то же время расплав $Ж_p$, обогащенный компонентом A по сравнению с α -раствором состава a , оказывается пересыщенным по отношению к α_a -кристаллам. Поэтому при T_p в жидком растворе растворяются первичные β_b -кристаллы и выделяются

первичные α_a -кристаллы, в чем и заключается перитектическое превращение. Схематично оно может быть записано как



В отличие от эвтектического превращения, для которого достаточно иметь жидкость эвтектического состава, перитектическое требует наличия и расплава и кристаллов ранее образовавшейся фазы. При отсутствии одной из них превращение невозможно. Именно поэтому оно не имеет места при кристаллизации сплавов x_1 и x_5 . При температуре T_p в сплаве x_1 есть только расплав $Ж_p$, а в сплаве x_5 только β_b -кристаллы (части коноды, соответствующие β -раствору или жидкому расплаву, отсутствуют, то есть сведены в точку). На термограммах остальных сплавов (рис. III.13) перитектическому превращению отвечает горизонтальная площадка ($c=k+l-f=2+1-3=0$).

В зависимости от валового состава сплавов перитектическое превращение заканчивается по-разному. В сплаве x_3 при температуре T_p расплав $Ж_p$ и β_b -кристаллы полностью без остатка одной из фаз превращаются в α -кристаллы по схеме, приведенной выше. При температурах ниже T_p β -фаза в этом сплаве появляется как вторичная при выделении из пересыщенного α -раствора. В сплаве x_2 жидкости больше, чем нужно для протекания превращения без остатка фаз, и превращение идет с полным исчезновением β -кристаллов, и избыточная жидкость остается:



При температурах ниже T_p (до T_4) этот остаток жидкости переходит в α -фазу, которая охлаждается без изменения состава до T_5 , а затем идет образование вторичных β -кристаллов. В сплаве x_4 перитектическое превращение идет с исчезновением жидкости и остатком β -кристаллов:

$Ж_p + \beta_b \xrightarrow{T_p} \alpha_a + \beta_b^{\text{ост}}$. Ниже T_p составы α - и β -фаз меняются по линиям сольвуса ac и bd за счет выделения вторичных β - и α -кристаллов.

11.5. Система с химическими соединениями

Различают два типа химических соединений:

плавящиеся *конгруентно* (без разложения);

плавящиеся *инконгруентно* (с разложением).

Каждому типу соединения отвечает свой геометрический образ на диаграмме состояния. Кроме того, химические соединения подразделяются на соединения постоянного и переменного состава. Последние можно рассматривать как растворы-фазы переменного состава (см. раздел 2). С этим обстоятельством связаны дополнительные особенности диаграмм состояния.

Рассмотрим простейшие варианты диаграмм с химическими соединениями.

А. Система с конгруентно плавящимся соединением. Диаграмма состояния, изображенная на рис. III.14, а, характеризует систему с полным отсутствием растворимости компонентов и химического соединения, состав которого в точности соответствует формуле A_mB_n . Химическое соединение A_mB_n затвердевает или плавится при постоянной температуре, отвечающей точке максимума D на кривой ликвидуса. Химическое соединение выступает как самостоятельный компонент. Таким образом, если сделать разрез по линии $D - A_mB_n$, то диаграмму можно рассматривать как сочетание двух диаграмм состояния для систем с простой эвтектикой.

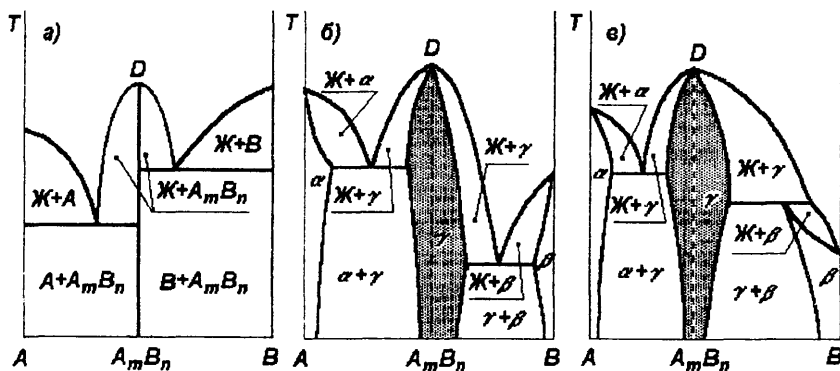


Рис. III.14. Диаграммы состояния
с конгруентно плавящимся химическим соединением:
а - постоянного состава; б, в - переменного состава (γ -фаза)

Диаграммы состояния на рис. III.14, б и в характеризуют системы с твердыми α - и β -растворами и химическим соединением γ , состав которого меняется в некоторой области концентраций компонентов A и B . Эта область носит название *области гомогенности* соединения. Область гомогенности образована линиями растворимости компонентов A и B в соединении A_mB_n . Пунктиром в области существования соединения γ показана ордината (вертикаль) химического соединения, строго соответствующего его стехиометрическому составу A_mB_n . Левее и правее этой ординаты соединение имеет избыток одного из компонентов. Область γ на диаграмме состояния соответствует однофазной и бивариантной системе. Для ее описания необходимо знать температуру и состав соединения (содержание компонентов). Диаграммы на рис. III.14, б и в также рассматриваются как сочетание двух диаграмм двухкомпонентных систем с твердыми растворами, анализ которых был уже сделан.

Общим для диаграмм систем с конгруэнтно плавящимися соединениями является наличие явного, или *открытого максимума*, образованного кривыми ликвидуса в области составов химических соединений. Точка *D* носит название *дистектической* (означает трудноплавящееся соединение).

Б. Система с инконгруэнтно плавящимся соединением. Во многих случаях химические соединения при достижении определенной температуры начинают плавиться, распадаясь на кристаллическую и жидкую фазы различного состава. Такое плавление называется инконгруэнтным, то есть при плавлении составы исходной твердой фазы и получаемой жидкой не совпадают. Иначе, инконгруэнтное плавление соединения (фазы) происходит по типу превращения, обратного перитектическому. Некоторые варианты диаграмм состояния таких систем приведены на рис. III.15.

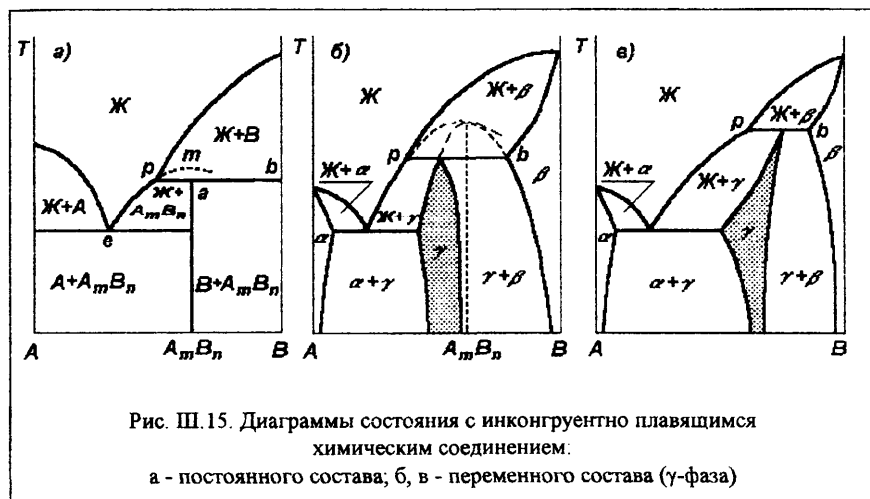
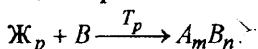
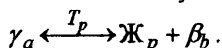


Диаграмма на рис. III.15, а характеризует фазовые равновесия в системе с нерастворимыми компонентами и химическим соединением постоянного состава. Однако, если в аналогичной системе с устойчивым соединением (рис. III.14, а) кривая *ep* должна была бы пересечься, как показано пунктиром (рис. III.15, а), с вертикалью соединения A_mB_n в точке *m*, то здесь этого не наблюдается. При температуре перитектической точки *p* химическое соединение разлагается и образуются две фазы - кристаллы *B* и расплав $Ж_p$. При охлаждении же сплава составов участка *p-b* идет перитектическая реакция образования соединения по схеме



Если инконгруэнтно плавящееся соединение (γ-фаза на рис. III.15, б и в) имеет переменный состав (характеризуется областью гомогенности), а компоненты *A* и *B* образуют твердые растворы, то правая часть этих диа-

грамм совершенно аналогичны рассмотренной ранее диаграмме с перитектическим равновесием (рис. III.13). На перитектической горизонтали фигуративные точки соответствуют равновесию



Иногда диаграммы, приведенные на рис. III.15, называют диаграммами со *скрытым максимумом*. Его можно в принципе изобразить, как это показано на рис. III.15, а и б.

11.6. Система с ограниченной растворимостью компонентов в жидком состоянии

Если рассматривать только жидкое состояние, то диаграмма системы с ограниченной взаимной растворимостью компонентов имеет вид как показано на рис. III.16. При этом поле диаграммы разделяется на две области, отделенные друг от друга кривой ограниченной взаимной растворимости

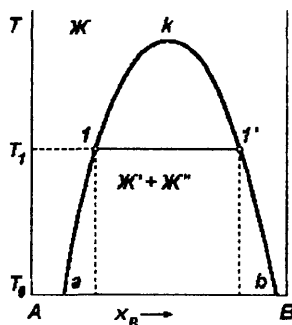
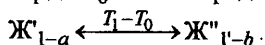


Рис. III.16. Диаграмма состояния расслаивающейся системы

компонентов *A* и *B* в жидком состоянии. Эта кривая называется *бинодалью* *akb* или *линией расслоения*. Фигуративные точки области выше бинодали представляют однофазную систему - жидкий ненасыщенный раствор. Ниже линии *akb* - в области расслоения система состоит из двух фаз - насыщенных относительно друг друга жидких растворов *Ж'* и *Ж''* разных составов. Например, при температуре *T*₁ для любых сплавов валового состава отрезка *1-1'* в равновесии сосуществуют раствор *B* в *A* (*Ж'*) состава точки *1* и раствор *A* в *B* (*Ж''*) состава точки *1'* (обычно в виде двух не-

смешивающих слоев). Изменение составов растворов при понижении температуры от *T*₁ до *T*₀ можно представить схематично превращением



Как правило, с повышением температуры взаимная растворимость жидкостей увеличивается, и поэтому составы сопряженных растворов сближаются. В состоянии точки *k*, соответствующей *верхней критической температуре растворимости*, различие между растворами *Ж'* и *Ж''* исчезает; образуется один жидкий раствор. Следует, однако, отметить, что в некоторых системах наблюдается увеличение взаимной растворимости при понижении температуры. Такие системы называются системами с *нижней критической температурой растворимости*.

Линия и область расслоения входят в качестве составных частей в более полные диаграммы состояния некоторых систем.

А. Система монотектического типа. На рис. III.17 представлены два варианта диаграмм состояния системы с ограниченной растворимостью компонентов как в жидком, так и в твердом состоянии - системы монотектического типа (от греч. - единственно плавящийся). Особенностью таких систем является наличие невариантного трехфазного монотектического равновесия. На диаграммах ему соответствуют фигуративные точки линии *ctd*, называемой монотектической горизонталью. Точку *m* называют монотектической точкой.

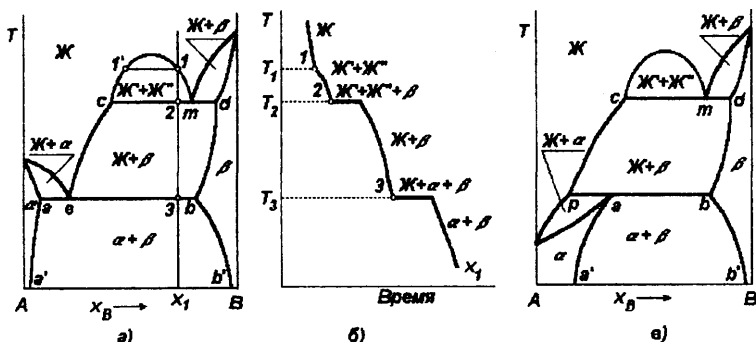
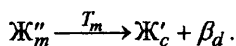


Рис. III.17. Диаграммы состояния систем монотектического типа (а и в) и термограмма сплава x_1 (б)

Фазовые превращения в данной системе можно наблюдать по кривой охлаждения, например, сплава x_1 (рис. III.17, б). Жидкий раствор при охлаждении до температуры ниже T_1 расслаивается (участок 1-2 на термограмме) на две фазы Ж' и Ж'', которые при T_2 принимают составы, соответствующие точкам *c* и *m*. Жидкий раствор Ж''_m монотектического состава при $T_2 = T_m$ оказывается насыщенным одновременно по отношению к Ж''_c и твердому β_d-раствору. Вследствие этого протекает монотектическое превращение по схеме

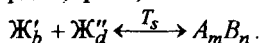


На термограмме этому фазовому превращению соответствует горизонтальная площадка при T_2 . В интервале $T_2 - T_3$ идет изменение составов жидкого и твердого β-растворов за счет кристаллизации $Ж_{c-e} \xrightarrow{T_2 - T_3} \beta_{d-b}$. При температуре T_3 протекает эвтектическая реакция, которой на термограмме соответствует также горизонтальная площадка.

При дальнейшем охлаждении происходят процессы вторичной кристаллизации.

Фазовые превращения в системе, представленной на рис. III.17, в, на аналогичном участке составов $c-m$, отличаются заменой эвтектической реакции на перитектическую.

Б. Система синтектического типа. Диаграмма состояния этого типа представлена на рис. III.18. Новым в этой системе является неинвариантное *синтектическое* (производное от "синтез"-составление и "тектика"-плавящийся) равновесие двух жидких фаз разного состава с кристаллами третьей (твердой) фазы, а именно

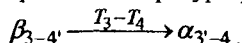


Здесь в качестве твердой фазы выступает химическое соединение. Как и монотектическое (а также эвтектическое и перитектическое), синтектическое превращение протекает при постоянной температуре. На кривой охлаждения при T_s имеет место горизонтальная площадка.

11.7. Система с полиморфными превращениями

Явление полиморфизма, как и в случае однокомпонентных систем, приводит к усложнению систем и их диаграмм состояния.

А. Системы с твердыми растворами на основе различных модификаций компонентов. Простейшие диаграммы состояния системы с неинвариантным равновесием твердых растворов на основе полиморфных модификаций компонента A показаны на рис. III.19, где T_0 - температура неинвариантного полиморфного равновесия двух модификаций компонента A . Новым является полиморфное превращение, которое для сплава x_1 протекает в интервале температур T_3-T_4



На кривой охлаждения этого сплава имеются четыре характерные точки фазовых превращений.

Диаграмма рис. III.19, б может быть рассмотрена как переходная к диаграмме системы с *эвтектоидным* превращением (рис. III.20).

Б. Система с эвтектоидным равновесием. Отличительной особенностью диаграммы (рис. III.20) является наличие неинвариантного *эвтектоидного равновесия*, в котором участвуют твердые растворы, образованные различными модификациями компонента A . Это равновесие реализуется при температуре T_e для сплавов участка $a-b$. Оно аналогично эвтектическому и отличается от последнего участием только твердых фаз (отсутствием жидкости) и может быть записано так: $\beta_e \xleftarrow{T_e} \alpha_a + \gamma_b$. Эвтектоидное превращение включает в себя и полиморфное, если иметь в виду переход $\alpha \leftrightarrow \beta$.

В. Система с метатектическим равновесием. Особенностью системы (диаграмма на рис. III.21) является наличие трехфазного невариантного метатектического равновесия, в котором участвуют твердые растворы на основе разных модификаций компонента А. Это равновесие реализуется при температуре T_m для сплавов участка $n-l$ и записывается так

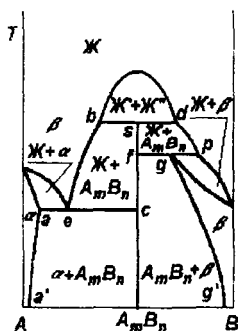
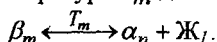


Рис. III.18. Диаграмма состояния синтетического типа

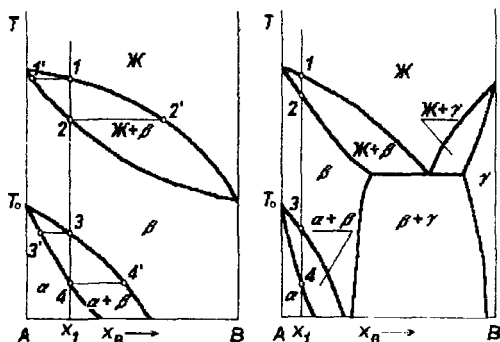


Рис. III.19. Диаграммы состояния систем с полиморфными превращениями

Точку m и горизонталь nl по аналогии с эвтектической точкой e и линией ab называют метатектическими. При охлаждении сплавов с высоких температур метатектическое превращение заключается в оплавлении ранее выделившихся кристаллов β -фазы метатектического состава с одновременным образованием новых α_n -кристаллов. Действительно, как следует из анализа процесса кристаллизации сплава x_1 , сначала в интервале температур T_1 - T_2 образуются кристаллы β -раствора. Затем после простого их охлаждения до температуры T_3 идет полиморфное превращение (в интервале T_3 - T_4), в результате которого β_m -кристаллы при T_4 обогащаются более легкоплавким компонентом В и становятся насыщенными по отношению к α_n -кристаллам (более бедным по компоненту В). Идет расплавление β_m -кристаллов (образование жидкого раствора Ж_l) и одновременное выделение α_n -кристаллов, то есть метатектическая реакция.

Г. Система с перитектоидным равновесием. Особенностью системы (рис. III.22) является наличие невариантного трехтвердофазного равновесия и соответствующего превращения по типу перитектического. Это равновесие носит название перитектоидного и реализуется при температуре T_p для сплавов участка $p-b$. Оно может быть представлено схемой

$$\beta_p + \gamma_b \xleftarrow{T_p} \alpha_a.$$

Точку p и горизонталь pb называют перитектоидными.

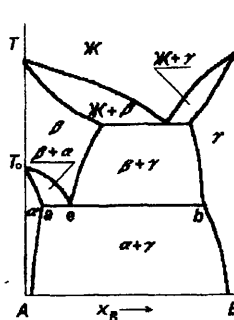


Рис. III.20. Диаграмма состояния системы с эвтектоидным превращением

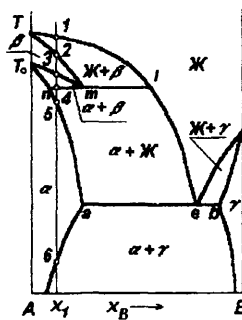


Рис. III.21. Диаграмма состояния системы метатектического типа

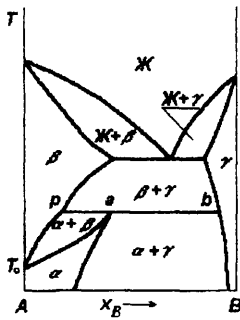


Рис. III.22. Диаграмма состояния системы с перитектоидным равновесием

Заканчивая раздел о фазовых равновесиях в одно- и двухкомпонентных системах, следует отметить, что хотя диаграммы состояния конкретных систем строятся на основе экспериментальных данных, они не являются результатом одной только эмпирики. Построение их находится в строгом соответствии с законами термодинамики. Для правильности построения диаграмм, предсказания тех или иных вариантов фазового равновесия в различных условиях и решения других задач имеется специальный раздел термодинамики, называемый *геометрической термодинамикой*. В основе его лежит известный нам метод потенциала Гиббса."

IV

Поверхностные явления



- 12. ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТИ НА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФАЗЫ
- 13. АДСОРБЦИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ ЖИДКОСТИ
- 14. АДСОРБЦИЯ НА ТВЕРДОЙ ПОВЕРХНОСТИ

12. ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТИ НА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФАЗЫ

12.1. Общие положения и определения

При анализе гетерогенного равновесия (например, разложение или образование твердого химического соединения, растворение твердых тел, газов и жидкостей, испарение, возгонка, процессы гетерогенного катализа и электрохимические процессы) игнорируется существование переходного поверхностного слоя. В этом случае предполагается, что каждая фаза совершенно однородна, то есть интенсивные физико-химические свойства её одинаковы во всех точках, а граница между фазами считается математической поверхностью. Однако, состояния частиц на границе раздела отличаются от состояния их в объёмах фаз вследствие различия молекулярных полей в разных фазах. Это различие вызывает особые *поверхностные явления* на границе раздела фаз. Поэтому в тех случаях, когда поверхность раздела фаз велика, особенно в случае высокораздробленных (*высокодисперсных*) систем, отличиями свойств вещества у поверхности раздела пренебречь уже нельзя, и по мере увеличения поверхности раздела (*степени дисперсности*) эти отличия начинают сказываться на развитии перечисленных выше процессов.

Согласно определению поверхностью следует называть фазовую границу между конденсированной фазой (кристалл, жидкость) и неконденсированной фазой (газ), а границей раздела - фазовую границу между двумя конденсированными фазами (например, кристалл - жидкость, жидкость 1 - жидкость 2, кристалл 1 - кристалл 2). В более широком смысле можно говорить о фазовой границе также у чистого кристалла при наличии границы зерен. Эта граница отделяет друг от друга участки кристалла с различной ориентацией.

Важнейшей термодинамической величиной для энергетической характеристики взаимодействий с участием поверхностей или границ раздела является *поверхностная энергия σ* или *межфазная энергия γ* . Поверхностная энергия фазы определяется как энергия, которую необходимо затратить для создания поверхности. Так как частицы на поверхности конденсированной фазы обладают большей потенциальной энергией, чем частицы внутри, поверхностную энергию можно рассматривать, как избыток энергии на единицу поверхности. В этом случае речь идет об удельной поверхностной энергии. Таким образом, величина σ имеет размерность ($\text{Дж}/\text{м}^2$ или $\text{эрг}/\text{см}^2$). В случае фазовой границы жидкость-газ или жидкость-жидкость σ называют *поверхностным натяжением*. Поверхностное натяжение можно рассматривать как силу, действующую на единицу длины

контура, ограничивающего поверхность, и стремящуюся сократить поверхность до минимума для заданного объема жидкости ($H/\text{см}$ или $\text{дин}/\text{см}$). Поверхностное натяжение определяет ряд важных свойств, например, шарообразную форму пузырьков газа или капель жидкости (в туманах, эмульсиях, при распылении расплавленных стекол, при образовании новых фаз и т.п.). Таким образом, поверхностное натяжение, являясь свойством системы, характеризует прочность межчастичных связей. Работа, затрачиваемая при обратимом изотермическом разрыве столбика жидкости сечением 1 см^2 , называется *когезией*, значение которой связано с поверхностным натяжением соотношением $W_k = 2\sigma$.

Поверхность раздела в реальной системе определить довольно сложно. Рассмотрим, например, поверхность жидкой воды, находящейся в равновесии со своим паром. Можно полагать, что плотность переходного слоя δ' (или объемная концентрация воды в этом слое) монотонно изменяется от плотности жидкой воды до плотности водяного пара (рис. IV.1, а, б), то есть переходный слой является *неоднородной* частью системы жидкость - пар.

Дж. Гиббс ввел понятие *математической поверхности* раздела, полагая, что две фазы однородны по всем своим свойствам по разные стороны от введенной таким образом поверхности (рис. IV, в). В зависимости от того, где расположена поверхность раздела, предположение об однородности фаз по обе её стороны может приводить на практике к случаям, когда расчетное количество вещества в системе будет больше (например, математическая поверхность I на рис. IV.1, б), меньше (поверхность III) и только в единственном случае (поверхность II) равным фактическому количеству вещества в системе.

Это можно учесть, введя понятия *поверхностного слоя* δ и *поверхностного избытка*. Иными словами, математическая поверхность располагается таким образом, что рассматриваемая система содержит меньше вещества, чем это имеет место на самом деле (рис. IV, в), а избыточное количество (поверхностный избыток) входит в поверхностный слой, что приводит к образованию ступеньки (Δ) на кривой зависимости плотности от координаты. Указанный избыток может быть положительным (при координате III), равным нулю (II) или отрицательным (I). Понятие поверхностного избытка может быть использовано применительно к любому экстенсивному свойству. Например, поверхностный избыток энтропии - это та величина, на которую энтропия системы превосходит энтропию двух смежных фаз, если последние рассматривать как однородные вплоть до самой разделяющей поверхности. Как и в случае с плотностью, она может быть положительной, отрицательной или равной нулю. Эту величину принято называть *поверхностной энтропией*; под удельной поверхностной энтропией понимают поверхностную энтропию, отнесенную к единичной площади. Избы-

ток количества вещества в поверхностном слое называется величиной *адсорбции*, которая имеет смысл избыточной плотности или, лучше, избыточной концентрации i -го компонента в поверхностном слое, (Γ_i , моль/м²). Эта величина определяет избыток (в расчете на единицу площади) компонента около поверхности раздела по отношению к его суммарному содержанию в двух соприкасающихся фазах при условии, что они сохраняют свои свойства вплоть до самой поверхности.

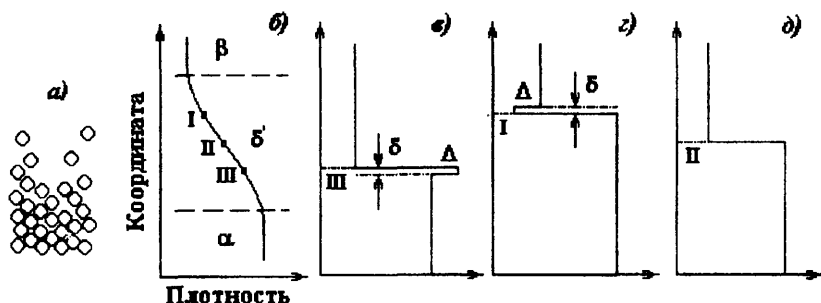


Рис. IV.1. Распределение воды вблизи от поверхности раздела жидкость (α)–пар (β): а) - принципиальная схема; б) - гомогенные области и неоднородный переходный слой (δ'); в, г, д) - представление поверхности раздела по Гиббсу [определенная поверхность (I, II, III) и поверхностный избыток (Δ)]

Другими важными параметрами, характеризующими поверхностные явления, являются поверхностная энергия U_ω , поверхностная энтальпия H_ω и поверхностная энергия Гиббса G_ω . Как уже отмечалось выше, однозначное определение этих параметров возможно только при задании положения поверхности. В случае однокомпонентной системы выбор положения поверхности раздела проводится таким образом, чтобы адсорбция оказалась равной нулю (при координате II на рис. IV.1, д). Однако поверхностные избытки других свойств, таких как энтропия и энергия Гиббса, в общем случае не равны нулю.

12.2. Потенциал Ω

Для описания равновесных состояний открытых систем с переменным числом частиц, каковыми являются фазы гетерогенных систем, используется функция состояния, которая называется потенциалом Ω (омега) и определяется следующим выражением:

$$\Omega = \sum_i \mu_i n_i - A. \quad (\text{IV.1})$$

Здесь μ_i, n_i – химический потенциал и число молей i -го компонента системы, A – энергия Гельмгольца системы. Потенциал Ω является характеристической функцией состояния системы в переменных μ , V и T . Полный дифференциал функции Ω определится выражением

$$d\Omega = \sum_i \mu_i dn_i + \sum_i n_i d\mu_i - dA.$$

Заменяя dA из известного соотношения

$$dA = -SdT - pdV + \sum_i \mu_i dn_i,$$

получаем

$$d\Omega \geq SdT + pdV + \sum_i n_i d\mu_i, \quad (\text{IV.2})$$

где $S = \left(\frac{\partial \Omega}{\partial T}\right)_{V, \mu_i}$; $p = \left(\frac{\partial \Omega}{\partial V}\right)_{T, \mu_i}$; $n_i = \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu_i}\right)_{T, V, \mu_j (i \neq j)}$.

Таким образом, потенциал Ω и его частные производные однозначно характеризуют равновесное состояние системы.

При постоянных значениях характеристических параметров μ , V и T для обратимых процессов

$$d\Omega = 0.$$

Это равенство определяет равновесное состояние системы в указанных условиях. Самопроизвольный процесс в системе при μ , V , $T = \text{const}$ сопровождается увеличением потенциала Ω

$$d\Omega > 0.$$

В заключении отметим, что

$$\sum_i \mu_i n_i = G.$$

Здесь G – свободная энергия Гиббса, которая определяется известным соотношением

$$G = A + pV,$$

поэтому

$$\Omega = pV, \quad (\text{IV.3})$$

то есть произведение pV является характеристической функцией состояния открытой системы в переменных μ , V и T и может быть использовано для решения задач термодинамики таких систем.

12.3. Термодинамические свойства поверхностного слоя чистого вещества

На молекулы вещества, расположенные на поверхности чистой жидкости, действуют силы, стягивающие их в объём (внутреннее давление) и стремящиеся уменьшить поверхность. Для увеличения поверхности необходимо затратить работу

$$dW_\omega = \sigma d\omega, \quad (\text{IV.4})$$

где ω - площадь поверхности раздела, а σ - коэффициент поверхностного натяжения, равный работе обратимого увеличения поверхности на единицу. Если поверхность разделяет конденсированные фазы, σ называется межфазным натяжением. Из выражения (IV.4) следует, что при конечном увеличении поверхности

$$W_{\omega} = \sigma(\omega_2 - \omega_1),$$

поскольку поверхностное натяжение не зависит от величины поверхности.

Элементарная работа dW_{ω} , строго говоря, должна учитываться при математической формулировке закона сохранения энергии. Рассмотрим однокомпонентную систему, состоящую из двух фаз, например, жидкости и её паров. До сих пор при термодинамическом анализе фазового равновесия делались два упрощающих допущения.

Во-первых, по существу рассматривалась гипотетическая система, в которой между фазами нет переходного слоя, фазы остаются гомогенными вплоть до воображаемой математической границы раздела, на которой скачкообразно изменяются интенсивные свойства. При таком допущении справедливы, в частности, такие соотношения:

$$V' + V'' = V; c'V' + c''V'' = n; n = n_V; n_{\omega} = 0.$$

Здесь V' , V'' и V - объёмы фаз и объём системы; c' , c'' - объёмные концентрации; n - число молей вещества в системе; n_V - число молей в объёмах фаз; n_{ω} - число молей в поверхностном слое.

Второе упрощающее допущение состоит в следующем. Закон сохранения энергии для рассматриваемой системы должен быть записан таким образом:

$$dU = dU' + dU'' = TdS' - pdV' + \mu dn' + TdS'' - pdV'' + \mu dn'' + \sigma d\omega,$$

где слагаемое TdS определяет изменение внутренней энергии системы в результате теплообмена фаз с окружающей средой и между собой; pdV - в результате механической работы; μdn - в результате обмена веществом между фазами; $\sigma d\omega$ - работа сил поверхностного натяжения конденсированной фазы, которая не равна нулю при наличии любых факторов, приводящих к изменению величины поверхности фазы (тепловое расширение, изменение количества вещества в открытой фазе и др.). Однако, для фаз с большими линейными размерами и малой удельной поверхностью слагаемое $\sigma d\omega$ пренебрежимо мало по сравнению с другими, поэтому в формуле закона сохранения энергии для таких систем оно опускается.

На самом деле в реальных гетерогенных системах фазы разделены переходным слоем (рис. IV.1, б), который следует считать принадлежащим конденсированной фазе и в котором интенсивные свойства монотонно и непрерывно меняются между величинами, характерными для объёмов фаз. Поэтому любую экстенсивную характеристику конденсированной фазы следует представлять суммой двух слагаемых

$$n=n_V+n_\omega, V=V_V+V_\omega, U=U_V+U_\omega, \Omega=\Omega_V+\Omega_\omega \text{ и т.д.}$$

Поверхностный слой весьма тонок, его толщина и свойства неопределены. В подавляющем числе случаев объем поверхностного слоя исчезающе мал по сравнению с объемом фазы, поэтому практически можно допустить

$$n=n_V, n_\omega=0; V=V_V, V_\omega=0; U=U_V, U_\omega=0 \text{ и т.д.}$$

Однако, для конденсированных фаз с сильно развитой поверхностью (например, парокapельная смесь, ультратонкие порошки с размером частиц в несколько десятков или сотен нанометров, мелкие взвешенные в плазме капельки металла и др.) поверхностные переходные слои по объему соизмеримы с объемом частиц. В этом случае пренебрегать поверхностными свойствами недопустимо, а в формулировке закона сохранения энергии нельзя опускать слагаемое σdw :

$$dU = TdS - pdV + \mu dn + \sigma dw,$$

а с учетом соотношений (IV.1) и (IV.2)

$$d\Omega = SdT + pdV + nd\mu - \sigma d\omega.$$

Из последней формулы следует, что потенциал Ω зависит не только от характеристических переменных T , V и μ , но и от степени дисперсности фазы. Действительно, если T, V и μ постоянны, то изменение потенциала Ω фазы будет определяться изменением площади поверхности фазы

$$d\Omega = d\Omega_\omega = -\sigma d\omega.$$

Интегрируя это уравнение в предположении $\sigma = \text{const}$ с учетом очевидных соотношений $\omega=0, \Omega_\omega=0$ получим для поверхностного слоя

$$\Omega_\omega = -\sigma\omega. \quad (\text{IV.5})$$

С учетом соотношений (IV.2) находим другие термодинамические свойства межфазной поверхности:

$$S_\omega = \left(\frac{\partial \Omega_\omega}{\partial T}\right)_{V, \mu} = -\omega \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_{V, \mu},$$

$$A_\omega = n_\omega \mu - \Omega_\omega = -\Omega_\omega = \sigma\omega,$$

$$U_\omega = A_\omega + TS_\omega = \omega \left(\sigma - T \frac{\partial \sigma}{\partial T}\right).$$

Для обратимого изотермического увеличения площади поверхности от ω_1 до ω_2 необходимо затратить теплоту

$$Q_\omega = T\Delta S_\omega = -(\omega_2 - \omega_1)T \frac{\partial \sigma}{\partial T}. \quad (\text{IV.6})$$

12.4. Смачивание. Краевой угол. Когезия и адгезия

Аналогично тому, как контакт двух фаз определяет одну поверхность раздела, так взаимодействие трех фаз приводит к образованию трех таких поверхностей. Три фазы могут соприкасаться вдоль линии, определяемой по пересечению трех разделяющих их поверхностей. Пример такого взаи-

модействия показан на рис. IV.2, когда капля жидкости в контакте с газовой фазой примыкает к твердой поверхности. При этом устанавливается характерный *краевой угол* θ , определяющий меру *смачиваемости* твердых тел жидкостями.

Если известны удельная поверхностная энергия конденсированных фаз σ_t и $\sigma_{ж}$ в условиях равновесия и удельная межфазная энергия $\gamma_{т/ж}$ на границе их раздела, то можно рассчитать *адгезию* фаз W_a , то есть работу их обратимого изотермического разделения, отнесенную к единице поверхности. При соприкосновении жидкости с твердой поверхностью начинается энергетическое взаимодействие между молекулами жидкости и частицами твердого вещества, которое определяется работой адгезии. Величина W_a складывается из удельной поверхностной энергии твердого вещества σ_t и жидкости $\sigma_{ж}$ и межфазной энергии $\gamma_{т/ж}$: две единичные поверхности образуются при отрыве жидкости от твердой подложки, поэтому величины σ входят в энергетический баланс со знаком «плюс»; величина удельной межфазной энергии на границе твердое - жидкость $\gamma_{т/ж}$ со знаком «минус»:

$$W_a = \sigma_t + \sigma_{ж} - \gamma_{т/ж}. \quad (IV.7)$$



Рис. IV.2. Различное смачивание поверхности кристалла каплями жидкости

При анализе уравнения (IV.7) следует различать два случая. Работа адгезии, которая представляет собой работу разделения жидкости и твердого тела, может быть больше или меньше, чем работа когезии жидкости W_k , равная удвоенной поверхностной энергии (поверхностного натяжения) жидкости $2\sigma_{ж}$.

1) При слабом взаимодействии, неполном смачивании $W_a < 2\sigma_{ж}$. Учитывая уравнение (IV.7), получаем

$$\sigma_t - \gamma_{т/ж} < \sigma_{ж}. \quad (IV.8)$$

Капля жидкости образует с поверхностью краевой угол θ , который в состоянии равновесия определяется уравнением Юнга:

$$\sigma_t = \gamma_{т/ж} + \sigma_{ж} \cdot \cos \theta. \quad (IV.9)$$

Краевой угол и соотношения для межфазных энергий представлены на рис. IV.2. Величина краевого угла зависит от взаимодействия между молекулами жидкости. Краевой угол смачивания, измеренный у капли жидкости на твердой поверхности, тем больше, чем меньше работа адгезии.

2) При сильном взаимодействии, полном смачивании $W_a > 2\sigma_{\text{ж}}$. С учетом соотношения (IV.7) имеем

$$\sigma_{\text{т}} - \gamma_{\text{т/ж}} > \sigma_{\text{ж}}. \quad (\text{IV.10})$$

В этих условиях жидкость растекается по поверхности твердого тела.

Количественно величина краевого угла смачивания определяется уравнением, которое получается комбинацией уравнений (IV.7) и (IV.9)

$$1 + \cos \theta = \frac{W_a}{\sigma_{\text{ж}}}. \quad (\text{IV.11})$$

Чем больше отношение энергии адгезии к энергии когезии, то есть чем сильнее энергетическое взаимодействие между твердой поверхностью и жидкостью, тем меньше краевой угол. Краевой угол достигает 90° (вплоть до этого момента капельки жидкости распространяются по поверхности), когда работа адгезии будет равна работе когезии. Краевой угол будет больше 90° , если работа адгезии меньше работы когезии, а вместе с тем меньше и энергетическое взаимодействие между твердым телом и жидкостью.

Если краевой угол жидкости измеряется не в газе, а в другой жидкости (система твердое-жидкость1-жидкость2), уравнение Юнга принимает следующую форму:

$$\gamma_{\text{т/ж1}} = \gamma_{\text{т/ж2}} + \gamma_{\text{ж1/ж2}} \cos \theta. \quad (\text{IV.12})$$

12.5. Поверхностное давление

В случае плоской поверхности раздела между фазами давление в соприкасающихся фазах в состоянии равновесия одинаково. Наличие искривленной поверхности приводит к появлению дополнительных сил и возникновению разности давлений, называемой *капиллярным* или *поверхностным давлением* (p_σ). Избыточное давление создается в той из фаз, в сторону которой поверхность вогнута.

Полный потенциал Ω для однокомпонентной системы из двух равновесных фаз α и β , разделенных плоской поверхностью площадью ω , можно выразить следующим образом:

$$\Omega = \Omega^\alpha + \Omega^\beta + \Omega_\omega = p^\alpha V^\alpha + p^\beta V^\beta - \sigma \omega.$$

При искривлении поверхности изменится её величина, объёмы фаз, а потенциал Ω получит приращение

$$d\Omega_{T,V,\mu} = -p^\alpha dV^\alpha - p^\beta dV^\beta + \sigma d\omega = 0 \quad (\text{IV.13})$$

или

$$(p^\alpha - p^\beta)dV^\alpha = \sigma d\omega. \quad (\text{IV.14})$$

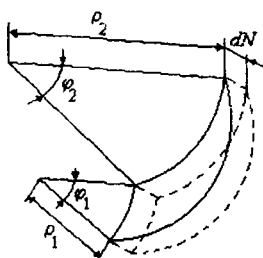


Рис. IV.3. Смещение элемента поверхности

Рассмотрим элемент искривленной поверхности с главными радиусами кривизны ρ_1 и ρ_2 , а также соответствующими углами φ_1 и φ_2 (рис. IV.3). Для достаточно малых элементов площади можно записать

$$\omega = \varphi_1 \varphi_2 \rho_1 \rho_2,$$

а для приращения площади, связанного с изменением радиусов кривизны, получим:

$$d\omega = \varphi_1 \varphi_2 \rho_2 d\rho_1 + \varphi_1 \varphi_2 \rho_1 d\rho_2.$$

Если радиусы изменяются таким образом, что углы φ_1 и φ_2 остаются постоянными, а сама поверхность смещается на величину dN , то

$$d\rho_1 = d\rho_2 = dN$$

и

$$d\omega = \varphi_1 \varphi_2 \rho_1 \rho_2 \left(\frac{1}{\rho_1} + \frac{1}{\rho_2} \right) dN = \omega \left(\frac{1}{\rho_1} + \frac{1}{\rho_2} \right) dN.$$

Если произвольно допустить, что поверхность сдвигается в направлении β -фазы, то для изменения объема α -фазы имеем:

$$dV^\alpha = \omega dN. \quad (\text{IV.15})$$

Подставляя эти выражения в формулу (IV.14), получим

$$(p^\alpha - p^\beta) \omega dN = \sigma \omega \left(\frac{1}{\rho_1} + \frac{1}{\rho_2} \right) dN$$

или

$$p^\alpha - p^\beta = \sigma \left(\frac{1}{\rho_1} + \frac{1}{\rho_2} \right). \quad (\text{IV.16})$$

Последнее соотношение известно как уравнение Лапласа. Для частиц сферической формы (пузырьки пара в жидкости или жидкие капли в паре) $\rho_1 = \rho_2 = r$ и (IV.16) можно записать в виде:

$$p_\sigma = p^\alpha - p^\beta = \frac{2\sigma}{r}. \quad (\text{IV.17})$$

Из уравнения (IV.17) следует, чем меньше радиус частицы, тем больше давление внутри неё. В случае плоской поверхности $r = \infty$, $p_\sigma = 0$ и $p^\alpha = p^\beta$.

Рассмотрим некоторые частные случаи.

Давление газа внутри сферического пузырька. Для внутренней сферической поверхности раздела газ I - жидкая пленка (рис. IV.4) по уравнению (IV.17) имеем:

$$p_{\text{газ}}^I - p_{\text{ж}} = \frac{2\sigma}{r}.$$

Для внешней сферической поверхности раздела жидкая пленка - газ II:

$$P_{ж} - P_{газ}^{II} = \frac{2\sigma}{r + dr}.$$

Пренебрегая величиной dr , которая мала по сравнению с r , и складывая эти уравнения, получаем:

$$P_{газ}^I - P_{газ}^{II} = \frac{4\sigma}{r}.$$

Таким образом, давление внутри пузырька больше внешнего давления на величину $4\sigma/r$.

Для полый сферы из воды (при 20°C $\sigma = 73 \cdot 10^{-3} \text{ Н/м}$) эта величина составляет:

$$r = 1 \text{ см} = 10^{-2} \text{ м} \dots \Delta p = 4 \times 73 \cdot 10^{-3} / 10^{-2} \text{ Н/м}^2 = 29,2 \text{ Па} = 2,88 \cdot 10^{-4} \text{ атм};$$

$$r = 10^{-6} \text{ м (1 мкм)} \dots \Delta p = 2,92 \cdot 10^5 \text{ Па} = 2,89 \text{ атм};$$

$$r = 10^{-8} \text{ м (100 \AA)} \dots \Delta p = 2,92 \cdot 10^7 \text{ Па} = 289 \text{ атм}.$$

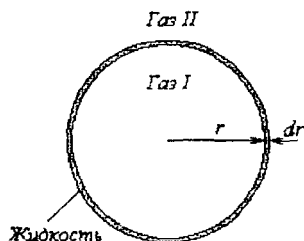


Рис. IV.4. Пузырек газа I, отделенный жидкой пленкой от наружного газа II

Следовательно, эта разность давлений при размерах пузырька, соответствующих размерам коллоидных частиц ($10^{-6} \dots 10^{-8} \text{ м}$) доходит до сотен атмосфер.

Капиллярное поднятие жидкости. Будем считать, что капилляр с жидкостью составляют закрытую систему, а газовая фаза состоит исключительно из насыщенного пара над жидкостью. Центр кривизны поверхности, разделяющей газ (фаза I) и жидкость (фаза II) в капилляре, лежит в фазе I (рис. IV.5). Следовательно, по уравнению (IV.17):

$$p^I - p^{II} = \frac{2\sigma}{\rho} = \frac{2\sigma \cos \theta}{r},$$

где θ - угол смачивания, r - радиус капилляра.

Так как $p^I - p^{II} = (d_{ж} - d_{г})gh$, где $d_{ж}$ и $d_{г}$ - плотности жидкости и газа, а h - высота капиллярного поднятия, то

$$\frac{\sigma}{rh} = \frac{(d_{ж} - d_{г})g}{2 \cos \theta} \approx \frac{d_{ж}g}{2 \cos \theta}$$

(плотность газа $d_{г}$ обычно много меньше плотности жидкости $d_{ж}$).

Эта формула позволяет рассчитать поверхностное натяжение, если известен радиус капилляра и измерена высота капиллярного поднятия

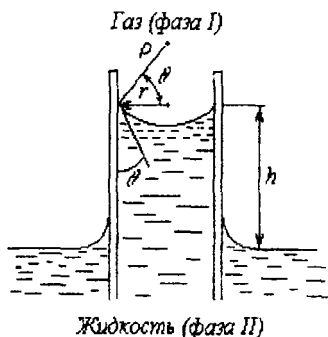


Рис. IV.5. Схема поднятия жидкости в капилляре

диус капилляра и измерена высота капиллярного поднятия $\sigma = \frac{rd_{ж}gh}{2 \cos \theta}$ или

радиус капилляра, если известно поверхностное натяжение жидкости и измерена высота капиллярного поднятия (для этой цели применяют жидкости, полностью смачивающие стенки капилляра, $\theta=0$): $r = \frac{2\sigma}{d_{\text{ж}}gh}$.

Если центр кривизны лежит в жидкости, $\cos\theta$ и величина h становятся отрицательными - это случай несмачивающей жидкости, например ртути в стеклянном капилляре.

Из уравнения (IV.17) следует, что

$$r = \pm \frac{2\sigma \cos\theta}{p_{\sigma}},$$

то есть прилагая к газу (в случае смачивающей жидкости) или к жидкости (несмачивающей) соответствующее избыточное давление p_{σ} , можно исключить проникновение в капилляр жидкости (смачивающей) или заставить войти в капилляр жидкость (несмачивающую). Последнее используется для определения размеров пор пористых тел методом вдавливания в них несмачивающей жидкости - ртути. Измеряя величину p_{σ} , при которой ртуть входит в пору, определяют эффективные радиусы пор (соответствующие эквивалентному круглому капилляру).

12.6. Давление насыщенного пара капель жидкости

Вследствие наличия капиллярного давления упругость пара жидкости является функцией не только температуры, но и формы поверхности жидкости. Эта зависимость оказывается существенной при малых размерах капель жидкости.

Рассмотрим две системы с одинаковой температурой. Одна из них - взвешенная в паре капля жидкости. Обозначим p давление пара, $p_{\text{ж}}$ давление внутри капли, причем $p_{\text{ж}} = p_0 + p_{\sigma}$. При равновесии

$$\mu^0(p_{\text{ж}}) = \mu'(p) = \mu^{0'} + RT \ln p. \quad (\text{IV.18})$$

Другая система - жидкость и пар, разделенные плоской поверхностью. В этом случае $p_{\sigma}=0$, давление в обеих фазах одинаково и равно p_0 . Условие этого равновесия

$$\mu^0(p_0) = \mu^{0'} + RT \ln p_0. \quad (\text{IV.19})$$

Из уравнений (IV.18) и (IV.19) следует

$$\mu^0(p_{\text{ж}}) - \mu^0(p_0) = RT \ln \frac{p}{p_0}. \quad (\text{IV.20})$$

Разность химических потенциалов жидкости при двух разных давлениях можно определить, разложив $\mu^0(p_{\text{ж}})$ в ряд по степеням разности $(p_{\text{ж}} - p_0)$

$$\begin{aligned}\mu^0(p_{\text{ж}}) &= \mu^0(p_0) + \left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_{p=p_0} (p_{\text{ж}} - p_0) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial p^2}\right)_{p=p_0} (p_{\text{ж}} - p_0)^2 + \dots \approx \\ &\approx \mu^0(p_0) + \left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_{p=p_0} (p_{\text{ж}} - p_0).\end{aligned}$$

Ограничившись членом с первой степенью разности и учитывая, что

$$\frac{\partial \mu}{\partial p} = V_m^* - \text{мольный объем жидкости, получаем}$$

$$\mu^0(p_{\text{ж}}) - \mu^0(p_0) = V_m^* (p_{\text{ж}} - p_0) = V_m^* p_{\sigma} = \frac{2V_m^* \sigma}{r}. \quad (\text{IV.21})$$

Таким образом из уравнений (IV.20) и (IV.21) имеем

$$RT \ln \frac{p}{p_0} = \frac{2V_m^* \sigma}{r}, \quad p = p_0 \exp\left(\frac{2V_m^* \sigma}{rRT}\right). \quad (\text{IV.22})$$

Соотношения (IV.22) называются *формулой Томсона* (Кельвина).

Таким образом, *давление насыщенного пара над плоской поверхностью всегда меньше, чем давление насыщенного пара над выпуклой поверхностью* ($r > 0$), и, следовательно, состояние с плоской поверхностью является более устойчивым. Мелкие капли, обладая большим давлением пара, будут постепенно самопроизвольно перегоняться в более крупные (и на плоскую поверхность жидкости).

Давление пара над *вогнутой* поверхностью ($r < 0$) ниже, чем над *плоской*. Этим объясняется возможность капиллярной конденсации, то есть конденсация жидкости в капиллярах из ненасыщенного по отношению к жидкости с плоской поверхностью пара. Необходимым условием такой конденсации является хорошая смачиваемость жидкостью материала капилляров (образование вогнутых менисков).

Полученные выводы о влиянии кривизны поверхности связаны с тем, что этой кривизной задан размер капель и, следовательно, степень дисперсности вещества. Можно провести те же рассуждения, рассматривая не шарообразные капли жидкости, а кубические (или другой формы) кристаллы. Хотя в этом случае все поверхности остаются плоскими, соотношения (IV.22) останутся справедливыми и будут отличаться от них только численным множителем, зависящим от формы кристалла, тем, что r будет означать не радиус шара, а длину ребра куба (или другой соответствующий параметр). Поэтому для кристаллических веществ можно было бы пользоваться такими же соотношениями. Однако в реальных кристаллах различные нарушения правильной огранки настолько распространены (в особенности, когда мелкие кристаллы получают искусственным измельчением более крупных), что размер поверхности их большей частью не поддается учету.

12.7. Термодинамика процесса образования новой фазы

Рассмотрим, как пример, процесс образования кристаллической фазы в чистой жидкости. Возникновение кристаллов является результатом двух элементарных процессов, независимых от того, происходит ли кристаллизация из газообразной, жидкой или твердой фазы: 1) возникновения способного к росту зародыша субмикроскопического размера; 2) дальнейшего роста и превращения этого зародыша в макроскопический кристалл, ограниченный поверхностями, характерными для соответствующего кристалла и условий роста.

При фазовом переходе (и образовании новой фазы) следует делать различие между гомогенным и гетерогенным образованием зародышей. При *гомогенном* образовании зародышей имеет место фазовый переход (например, расплав - кристалл) при отсутствии границ раздела, то есть внутри самой фазы за счет статистических колебаний плотности и кинетической энергии без участия посторонних поверхностей раздела. Если кристаллизация происходит на стенках сосуда, на других кристаллах (то есть при участии посторонних поверхностей раздела), говорят о *гетерогенном* образовании зародышей.

Рассмотрим термодинамику образования зародышей из гомогенной фазы, например, из расплава. С точки зрения термодинамики фазовый переход расплав - кристалл в принципе возможен уже при бесконечно малом переохлаждении, так как этот переход связан с уменьшением энергии Гиббса (см. рис. III.4 и III.5). При этом, чем больше величина переохлаждения расплава, тем больше изменение G . Чаще всего для каждой данной системы необходимы более или менее сильные переохлаждения.

Причина задержки фазового превращения заключается в том, что процесс кристаллизации является не чисто объёмным процессом, а определяется в значительной степени свойствами границы раздела кристаллических зародышей с окружающим их расплавом. Изменение энергии Гиббса, связанное с образованием поверхностей, является положительным, поэтому оно противодействует рассматриваемому процессу фазового перехода. Кроме того, следует учитывать изменение ΔG , которое является результатом упругой деформации зародышей при фазовом переходе. Таким образом, суммарная энергия Гиббса образования зародыша будет складываться из трех слагаемых:

$$\Delta G = \Delta G_V + \Delta G_\omega + \Delta G_{\text{деф}}, \quad (\text{IV.23})$$

где ΔG_V - объёмная составляющая; ΔG_ω - поверхностная составляющая; $\Delta G_{\text{деф}}$ - составляющая, обусловленная энергией упругой деформации при структурном изменении.

Последним слагаемым ввиду его малости при фазовых переходах пар→кристалл и расплав→кристалл можно пренебречь. Энергия деформации должна учитываться прежде всего при образовании зародышей новой фазы внутри твердой фазы, например, при полиморфных фазовых превращениях, при кристаллизации стекол или процессах осаждения.

Изменение ΔG_V пропорционально объему $V \sim r^3$; приращение ΔG_ω пропорционально поверхности $\omega \sim r^2$, где r - размер зародыша.

Тогда изменение энергии Гиббса, которое связано с образованием зародыша новой фазы, можно выразить уравнением

$$\Delta G = k_1 r^3 \Delta_{kr} G + k_2 r^2 \gamma_{т/ж}, \quad (IV.24)$$

где k_1 и k_2 - геометрические факторы; $\Delta_{kr} G = G_{т} - G_{ж}$ - изменение энергии Гиббса при фазовом переходе (кристаллизации), $G_{т}$ и $G_{ж}$ - мольные энергии Гиббса твердого и жидкого состояния; $\gamma_{т/ж}$ - межфазная энергия (межфазное натяжение) на границе раздела фаз.

Для частного случая зародыша сферической формы радиуса r , будем иметь

$$\Delta G = \frac{4}{3} \pi r^3 \left(\frac{d}{M} \right) \Delta_{kr} G + 4 \pi r^2 \gamma_{т/ж}. \quad (IV.25)$$

Здесь d и M - плотность и молярная масса образующегося зародыша новой фазы.

Выразим изменение энергии Гиббса при кристаллизации через теплоту ΔH_m и энтропию ΔS_m плавления: $\Delta_{kr} G = -\Delta_m G = -(\Delta_m H - T \Delta_m S)$.

Пренебрегая зависимостью ΔH_m и ΔS_m от температуры, что оправдано при небольших значениях степени переохлаждения $\Delta T = T_m - T$, имеем

$$\Delta_{kr} G = -(\Delta_m H - T \frac{\Delta_m H}{T_m}) = -\frac{\Delta_m H \cdot \Delta T}{T_m}. \quad (IV.26)$$

С учетом этого соотношения уравнение (IV.25) примет следующий вид:

$$\Delta G = -\frac{4}{3} \pi r^3 \left(\frac{d}{M} \right) \Delta_m H \frac{\Delta T}{T_m} + 4 \pi r^2 \gamma_{т/ж}. \quad (IV.27)$$

Зависимость ΔG от r при температуре ниже точки плавления, когда $G_{т} < G_{ж}$, представлена на рис. IV.6. Эта зависимость имеет экстремальный характер с максимумом при $r = r^*$. Из приведенной зависимости следует, что для зародыша с размером меньше критического r^* снижение энергии Гиббса соответствует уменьшению r . Следовательно, такие зародыши будут самопроизвольно «плавиться» и исчезать. Устойчивыми, способными к дальнейшему росту оказываются лишь зародыши размером больше r^* , так как при этом увеличению их размер соответствует снижение G . Величину r^* можно определить из условия $(\partial \Delta G / \partial r)_{p,T} = 0$ при $r = r^*$.

$$r^* = \frac{2\gamma_{т/ж} M T_m}{\rho \Delta_m H \Delta T} \quad (\text{IV.28})$$

Численные значения r^* сильно уменьшаются с увеличением степени переохлаждения и при значениях $\Delta T = 200-500\text{K}$ для жидких металлов составляют $(5-10)r_a$ (r_a - радиус атомов металла). В частности, для железа при $\Delta T = 280\text{K}$ $r^* = 1,3\text{ нм}$.

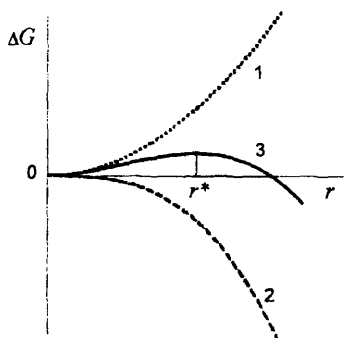


Рис. IV. 6. Изменение энергии Гиббса при образовании зародыша сферической формы:

1 - $\Delta G_{\omega} = 4\pi r^2 \gamma_{т/ж}$;

2 - $\Delta G_V = -\frac{4}{3}\pi r^3 \left(\frac{d}{M}\right) \Delta_m H \frac{\Delta T}{T_m}$;

3 - $\Delta G = \Delta G_V + \Delta G_{\omega}$.

Кристаллические зародыши не имеют правильной сферической формы, так как вследствие различия плотности частиц на разных гранях кристалла поверхностная энергия этих граней различна. Так для гранецентрированной решетки $\gamma\text{-Fe}$ это различие достигает 15%. Согласно теореме Гиббса-Вульфа равновесная форма кристалла определяется соотношением $\sum \sigma_i \omega_i = \min$ (σ_i - поверхностная энергия на грани; ω_i - величина поверхности грани кристаллического зародыша) и уравнение (IV.27) преобразуется в следующее выражение:

$$\Delta G = \Delta G_V + \sum_i^k \sigma_i \omega_i, \quad (\text{IV.29})$$

где k - число граней зародыша.

Поэтому для несферических зародышей уравнение (IV.28) следует дополнить множителем, зависящим от формы зародыша и обычно близким к единице. В частности, для зародыша кубической формы этот множитель равен единице, если через r^* обозначить половину длины ребра куба.

В заключении отметим, что работа образования зародыша критического размера может быть найдена из уравнений (IV.27) и (IV.28):

$$\Delta G^* = \frac{16}{3} \pi \frac{\gamma_{т/ж} T_m^2 M^2}{d^2 \Delta_m H^2 \Delta T^2}. \quad (\text{IV.30})$$

13. АДсорбция на поверхности жидкости

Рассмотрим систему, в которой одна из фаз является бинарным раствором, а вторая фаза - чистое вещество. Примером такой системы может служить жидкий раствор нелетучего вещества, находящийся в равновесии с паром растворителя. Заменим реальную систему с поверхностным слоем

гипотетической системой с математической поверхностью раздела и будем считать выполняющимися следующие соотношения:

$$V' + V'' = V; c_1 V' + c_1 V'' = n_1 = n_1^V; n_1^{\omega} = 0; c_2 V'' = n_2^V; n_2^{\omega} = n_2 - n_2^V.$$

Здесь n_2 - общее количество растворенного вещества в жидком растворе, а n_2^V - то количество растворенного вещества, какое было бы в растворе при неизменной концентрации вплоть до границы раздела. Если второй компонент выталкивается из поверхностного слоя, то $n_2^V > n_2$ и $n_2^{\omega} < 0$ - *отрицательная адсорбция*, другими словами концентрация растворенного вещества в поверхностном слое меньше, чем в объеме. В том случае, когда $n_2^{\omega} = n_2 - n_2^V > 0$, растворенное вещество концентрируется в поверхностном слое, имеет место *положительная адсорбция*.

Из выражений (IV.2) и (IV.5) следует, что изменение концентрации растворенного вещества в поверхностном слое меняет поверхностное натяжение раствора:

$$n_2^{\omega} = \left(\frac{\partial \Omega_{\omega}}{\partial \mu_2} \right)_T = -\omega \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \mu_2} \right)_T.$$

Избыток растворенного вещества в поверхностном слое (моль/см^2), приходящийся на единицу поверхности (адсорбция):

$$\Gamma_2 = \frac{n_2^{\omega}}{\omega} = - \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \mu_2} \right)_T. \quad (\text{IV.31})$$

Преобразуем производную в уравнении (IV.31) следующим образом:

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \mu_2} \right)_T = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial a_2} \right)_T \left(\frac{\partial a_2}{\partial \mu_2} \right)_T. \quad (\text{IV.31}^*)$$

Величина $\frac{\partial \sigma}{\partial a_2}$ называется *поверхностной активностью*. Вещества, повышающие поверхностное натяжение раствора, называются *поверхностно-инактивными*. Для них

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial a_2} \right)_T > 0, \Gamma_2 < 0,$$

то есть адсорбция отрицательная. *Поверхностно-активные вещества* (ПАВ) концентрируются в поверхностном слое и уменьшают поверхностное натяжение:

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial a_2} \right)_T < 0, \Gamma_2 > 0.$$

Величина $\left(\frac{\partial a_2}{\partial \mu_2} \right)_T$ определяется из выражения для химического потенциала растворенного вещества

$$\mu_2 = \mu_2^* + RT \ln c_2, \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial c_2} \right)_T = \frac{RT}{c_2}, \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial \mu_2} \right)_T = \frac{c_2}{RT}.$$

После подстановки последнего выражения в формулы (IV.31) и (IV.31*) будем иметь

$$\Gamma_2 = -\frac{c_2}{RT} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial c_2} \right)_T. \quad (\text{IV.32})$$

Уравнение (IV.32) носит название *изотермы адсорбции Гиббса*.

В разбавленных растворах зависимость поверхностного натяжения от концентрации можно считать линейной

$$\sigma = \sigma_0 - Kc_2, \quad (\text{IV.33})$$

где σ_0 — поверхностное натяжение чистого растворителя. В этом случае линейной будет и зависимость адсорбции вещества от его концентрации:

$$\frac{\partial \sigma}{\partial c_2} = -K \text{ и } \Gamma_2 = \frac{K}{RT} c_2.$$

Для поверхностного натяжения концентрированных растворов справедливо эмпирическое *уравнение Шишковского*

$$\sigma = \sigma_0 - a \ln(1 + bc_2).$$

С учетом этого выражения из уравнения (IV.32) следует, что при $c_2 \rightarrow \infty$ адсорбция стремится к максимальному при данной температуре значению Γ_∞ :

$$\Gamma_2 = \frac{ab}{RT} \cdot \frac{c_2}{1 + bc_2}; \quad \lim_{c_2 \rightarrow \infty} \Gamma_2 = \frac{a}{RT} = \Gamma_\infty.$$

Пример 1. При 295 К поверхностное натяжение воды равно 72,2 мДж/м²; поверхностное натяжение 0,1 молярного раствора олеиновокислого натрия 62 мДж/м². Определить адсорбцию олеиновокислого натрия на поверхности раствора с концентрацией 0,05 моль/л.

В уравнении (IV.32) заменим производную $\frac{d\sigma}{dc}$ отношением $\frac{\Delta\sigma}{\Delta c}$, так как по условию дано только два значения поверхностного натяжения; получим

$$\frac{\Delta\sigma}{\Delta c} = \frac{62 - 72,2}{0,1 - 0} = -102 \frac{\text{мДж} \cdot \text{л}}{\text{м}^2 \cdot \text{моль}} = -102 \cdot 10^{-3} \frac{\text{Дж} \cdot \text{л}}{\text{м}^2 \cdot \text{моль}}.$$

После подстановки в уравнение (IV.32) будем иметь

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial c} \right)_T \cong -\frac{c}{RT} \cdot \frac{\Delta\sigma}{\Delta c} = \frac{0,05 \cdot 102 \cdot 10^{-3}}{8,314 \cdot 295} = 2,08 \cdot 10^{-6} \frac{\text{моль}}{\text{м}^2}.$$

14. АДСОРБЦИЯ НА ТВЕРДОЙ ПОВЕРХНОСТИ

14.1. Общие понятия и определения

В самом общем случае под адсорбцией понимают поглощение вещества из газовой или жидкой фазы поверхностным слоем твердого тела. Ве-

щество, на поверхности которого происходит адсорбция, называется *адсорбентом*, а поглощаемое вещество - *адсорбатом*. Количественно адсорбцию (Γ) выражают числом молей адсорбата на 1 м^2 поверхности адсорбента. Однако истинную поверхность пористых тел трудно определить, поэтому часто адсорбцию (a) выражают количеством адсорбата (в граммах) на единицу массы адсорбента:

$$a = \Gamma \tilde{\omega} M, \quad (\text{IV.34})$$

где $\tilde{\omega}$ – удельная поверхность адсорбента, $\text{м}^2/\text{г}$; M – молярная масса адсорбата.

В зависимости от характера взаимодействия молекул адсорбата с поверхностью адсорбента различают *физическую адсорбцию* и *хемосорбцию*. Физическая адсорбция не сопровождается химическими изменениями молекул. При такой адсорбции молекулы адсорбата могут мигрировать по поверхности адсорбента и покинуть её (десорбироваться). Хемосорбция сопровождается образованием химической связи между молекулами адсорбата и адсорбента. Она чаще всего наблюдается при повышенных температурах и является процессом активированным, то есть адсорбируются молекулы с определенной энергией.

Адсорбция сопровождается выделением тепла. Теплота адсорбции тем больше, чем прочнее связь молекул адсорбата и адсорбента: теплота физической адсорбции составляет меньше 25 кДж/моль , теплота хемосорбции больше $\approx 80 \text{ кДж/моль}$. Повышение температуры снижает равновесное количество адсорбированного вещества.

Величина адсорбции газа на твердом адсорбенте зависит от температуры и давления $\Gamma = \Gamma(p, T)$. На практике чаще всего адсорбция количественно оценивается либо при постоянном давлении газа над адсорбентом ($p = \text{const}$) - *изобара адсорбции* $\Gamma_p = \Gamma(T)$, либо при заданной температуре ($T = \text{const}$) - *изотерма адсорбции* $\Gamma_T = \Gamma(p)$.

В случае физической адсорбции при $p = \text{const}$ она монотонно уменьшается с увеличением температуры из-за повышения кинетической энергии газообразных молекул. Если же в системе "адсорбат - адсорбент" возможны и физическая и хемосорбция, то изобара адсорбции имеет вид, показанный на рис. IV.7. Низкотемпературный участок кривой отвечает физической адсорбции. При повышенных температурах, когда становится возможным образование новых химических связей, адсорбция возрастает на несколько порядков (как правило скачкообразно).

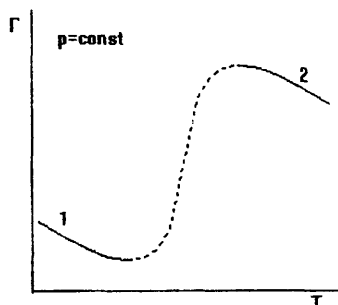


Рис. IV.7. Изобара адсорбции газа:

- 1- физическая адсорбция;
- 2- хемосорбция

14.2. Адсорбция газов и растворенных веществ из жидких растворов

Изотермы адсорбции газов. При малых парциальных давлениях (или концентрациях) адсорбируемого газа в газовой смеси над адсорбентом равновесное состояние при $T=\text{const}$ можно количественно описать некоторой константой распределения

$$K' = \frac{c_a \gamma_a}{p},$$

где c_a - поверхностная концентрация адсорбированных молекул, γ_a - коэффициент активности, p - равновесное парциальное давление газа. При небольших поверхностных концентрациях $\gamma_a=1$, поэтому

$$\Gamma = \frac{c_a V_a}{\omega_a} = \frac{K' V_a}{\omega_a \gamma_a} p = k p. \quad (\text{IV.35})$$

Здесь V_a - объем адсорбционного слоя, ω_a - поверхность адсорбента. Выражение (IV.35) аналогично закону Генри (растворимость газов в жидкости) и называется уравнением *изотермы адсорбции Генри*. Это уравнение хорошо описывает опытные данные при малых давлениях.

При средних давлениях газов опытные данные описываются эмпирическим уравнением *Фрейндлиха*

$$\Gamma = k p^{1/n}, \quad (\text{IV.36})$$

в котором k и n - постоянные для конкретной системы адсорбат-адсорбент.

Наиболее же часто для описания адсорбции используется уравнение *изотермы адсорбции Лэнгмюра*, которое выводится при следующих допущениях:

- 1) адсорбционная поверхность однородна;
- 2) число мест для молекул адсорбата ограничено, молекулы располагаются мономолекулярным слоем;
- 3) адсорбированные молекулы между собой не взаимодействуют.

Адсорбционное равновесие характеризуется равенством скоростей адсорбции v_a и десорбции v_d . Скорость адсорбции пропорциональна числу незанятых мест и давлению газа

$$v_a = k_a z(1 - \Theta) p.$$

Здесь z - общее число мест для молекул адсорбата на единице поверхности, Θ - доля занятых мест, k_a - константа скорости адсорбции. Скорость десорбции пропорциональна числу адсорбированных молекул (k_d - константа скорости десорбции)

$$v_d = k_d z \Theta.$$

При равновесии $v_a = v_d$, откуда

$$\Theta = \frac{k_a p}{k_d + k_a p} = \frac{bp}{1+bp},$$

где величина $b = \frac{k_a}{k_d}$ называется *адсорбируемостью*. Таким образом, адсорбция определяется уравнением

$$\Gamma = \frac{z\Theta}{N_A} = \Gamma_\infty \Theta = \Gamma_\infty \frac{bp}{1+bp}, \quad (\text{IV.37})$$

где N_A - число Авогадро. В этом уравнении $\Gamma_\infty = \frac{z}{N_A}$ - предельная величина адсорбции, отвечающая насыщению адсорбента (рис. IV.8).

Изотерма адсорбции Лэнгмюра может быть выражена через объем поглощенного газа:

$$V = V_\infty \frac{bp}{1+bp}, \quad (\text{IV.38})$$

где V - объем адсорбированного газа; V_∞ - объем адсорбированного газа, полностью покрывающего 1 г адсорбента; объемы V , V_∞ приведены к нормальным условиям.

Площадь поверхности ω 1 г адсорбента

$$\tilde{\omega} = \frac{V_\infty N_A}{22,414} \omega,$$

где ω - площадь, которую на поверхности адсорбента занимает одна молекула адсорбата.

В уравнении (IV.37) вместо давления можно использовать концентрацию газа в газовой смеси ($p=cRT$):

$$\Gamma = \Gamma_\infty \frac{b'c}{1+b'c}, \quad b' = bRT.$$

Адсорбцию можно также считать на 1 г адсорбента

$$a = a_\infty \frac{b'c}{1+b'c}. \quad (\text{IV.39})$$

Анализ уравнения Лэнгмюра

(IV.37) показывает, что при больших давлениях $bp \ll 1$ и $\Gamma = \Gamma_\infty bp$, то есть адсорбция пропорциональна давлению газа (уравнение Генри). При высоких давлениях $bp \gg 1$ и $\Gamma \approx \Gamma_\infty$ - происходит насыщение поверхности адсорбента.

Для определения постоянных b и Γ_∞ по опытным данным уравнение (IV.37) преобразуется к виду

$$\frac{1}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_\infty b} \cdot \frac{1}{p} + \frac{1}{\Gamma_\infty}.$$

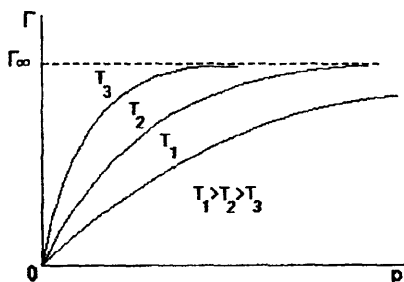


Рис. IV.8. Изотермы адсорбции Лэнгмюра

Следовательно в координатах $\frac{1}{\Gamma} - \frac{1}{p}$ опытные данные должны укладываться на прямую линию, угловой коэффициент которой определяет величину $\frac{1}{\Gamma_{\infty}b}$, а отрезок, отсекаемый на оси ординат при $\frac{1}{p} = 0$, равен обратной величине Γ_{∞} .

Определение постоянных можно провести и на основании уравнения

$$\frac{p}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_{\infty}} p + \frac{1}{\Gamma_{\infty}b}.$$

В этом случае опытные данные необходимо представить линейной зависимостью в координатах $\frac{p}{\Gamma} - p$.

Температурная зависимость адсорбции определяется зависимостями констант скоростей k_a и k_d от температуры. Константа скорости адсорбции

$$k_a = k_a^0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right).$$

Энергия активации E_a - малая величина даже при хемосорбции, а при физической адсорбции практически равна нулю, поэтому скорость адсорбции мало зависит от температуры. Константа же скорости десорбции

$$k_d = k_d^0 \exp\left(-\frac{Q_{адс}}{RT}\right),$$

где $Q_{адс} > 0$ - теплота адсорбции. Следовательно для адсорбируемости имеем

$$b = \frac{k_a}{k_d} = b_0 \exp\left(\frac{Q_{адс} - E_a}{RT}\right), \quad (b_0 = \frac{k_a^0}{k_d^0}). \quad (IV.40)$$

Обычно величиной E_a можно пренебречь, тогда

$$b = b_0 \exp\left(\frac{Q_{адс}}{RT}\right). \quad (IV.41)$$

Пример 2. Грамм угля адсорбирует при насыщении 0,001 моль уксусной кислоты. Определить активную удельную поверхность угля. Плотность безводной уксусной кислоты равна 1,0553 г/см³.

Считаем, что при насыщении поверхность адсорбента покрыта мономолекулярным слоем кислоты. Площадь, занимаемую одной молекулой уксусной кислоты на поверхности адсорбента, определим, зная молекулярную массу и плотность кислоты, следующим образом:

объем 1 моль кислоты $V_m = 60/1,0553 = 56,856 \text{ см}^3/\text{моль}$,

объем одной молекулы $v = 56,856/6,022 \cdot 10^{23} = 9,441 \cdot 10^{-23} \text{ см}^3$,

площадь, занимаемая одной молекулой, $w = (9,441 \cdot 10^{-23})^{2/3} = 2,074 \cdot 10^{-15} \text{ см}^2$.

Поверхность, занимаемая всеми молекулами, содержащимися в 0,001 моль кислоты, будет равна

$$\omega = 2,074 \cdot 10^{-15} \times 6,022 \cdot 10^{20} = 1,249 \cdot 10^6 \text{ см}^2 = 124,9 \text{ м}^2.$$

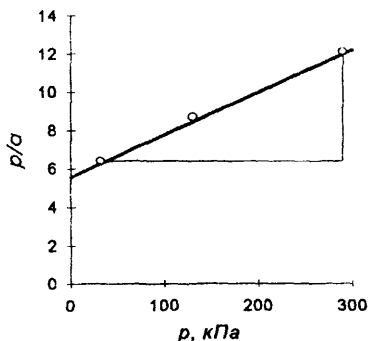
Пример 3. При адсорбции аргона коксовым углем при 194,7К получены следующие результаты:

p , кПа	31,9	130,5	290
a , мг/г	5	15,4	24

Рассчитать постоянные в уравнении Лэнгмюра.

Согласно уравнению Лэнгмюра (IV.23) $1/a_{\infty}$ является угловым коэффициентом прямой зависимости между p/a и p , а $1/ba_{\infty}$ - отрезком, отсекаемым этой прямой на оси ординат. Вычисляем величины:

p , кПа	31,9	130,5	290
p/a	6,4	8,7	12,1



По полученным данным строим график, отложив на оси абсцисс p , а на оси ординат - p/a . Как видно из графика,

$$1/a_{\infty} = (12,1 - 6,4) / (290 - 31,9) = 0,0221;$$

$$1/ba_{\infty} = 5,54.$$

Отсюда

$$a_{\infty} = 1/0,0221 = 45,28 \text{ и } b = 1/(5,54 \cdot 45,28) = 0,004.$$

Таким образом, адсорбция аргона коксовым углем может быть определена по формуле

$$a = 45,28 \frac{0,004p}{1 + 0,004p},$$

если давление в кПа, адсорбция в мг/г.

Пример 4. Измеренный при нормальных условиях $1,013 \cdot 10^5$ Па, 273К объем азота, необходимого для покрытия силикагеля мономолекулярным слоем, равен 129 мл/г. Вычислить площадь поверхности 1 г силикагеля, если молекула азота занимает площадь $16,2 \cdot 10^{-20}$ м².

Площадь вычисляем по уравнению

$$\omega = \frac{0,129 \text{ л/г} \times 6,022 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1} \times 16,2 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2}{22,4 \text{ л/моль}} = 562 \text{ м}^2/\text{г}.$$

Адсорбция на неоднородной поверхности. Опыт показывает, что обычно поверхность адсорбента неоднородна и адсорбция газа на различных участках её отличаются теплотами ($Q_{\min} \leq Q \leq Q_{\max}$), следовательно, и адсорбируемостью. Обозначим число мест с теплотой адсорбции Q_i (адсорбируемостью b_i) через z_i . Тогда адсорбция на этих местах определяется уравнением (IV.37)

$$\Gamma_i = \frac{z_i}{N_A} \cdot \frac{b_i p}{1 + b_i p}, \quad (\text{IV.42})$$

а общая величина адсорбции

$$\Gamma = \frac{1}{N_A} \cdot \sum_i \frac{z_i b_i p}{1 + b_i p}. \quad (\text{IV.43})$$

Для суммирования необходимо знать распределение адсорбционных мест по теплотам адсорбции, то есть зависимость z_i от Q_i (или b_i). В простейшем варианте, предполагая линейную зависимость z_i от Q_i , то есть непре-

рывное изменение теплоты адсорбции от Q_{\min} до Q_{\max} , и заменяя суммирование интегрированием, можно свести уравнение (IV.43) к виду

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{RT}{Q_{\max} - Q_{\min}} \ln \frac{1 + b''_0 p}{1 + b'_0 p}. \quad (\text{IV.44})$$

Здесь

$$b''_0 = b_0 \exp\left(\frac{Q_{\max}}{RT}\right), \quad b'_0 = b_0 \exp\left(\frac{Q_{\min}}{RT}\right).$$

Уравнение (IV.44) называется *изотермой Тёмкина*. Анализ показывает что, как и для изотермы Лэнгмюра, при малых давлениях ($p \rightarrow 0$)

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{RT}{Q_{\max} - Q_{\min}} (b''_0 - b'_0) p = \text{const} \cdot p,$$

при больших давлениях ($p \rightarrow \infty$) - $\Gamma \cong \Gamma_{\infty}$. Насыщение неоднородной поверхности достигается более медленно, так как по мере заполнения поверхности адсорбируемость падает.

Адсорбция при взаимодействии адсорбированных молекул. При учете взаимодействия между молекулами в адсорбционном слое теплоту адсорбции следует рассматривать как сумму двух слагаемых:

$$Q_{\text{адс}} = Q_0 + Q',$$

где Q_0 - теплота, обусловленная взаимодействием адсорбата с адсорбентом, а Q' - теплота, обусловленная взаимодействием между адсорбированными молекулами. Последняя составляющая линейно меняется по мере заполнения поверхности адсорбента

$$Q' = \beta \Gamma,$$

причем в случае притяжения молекул $\beta > 0$, отталкиванию отвечает $\beta < 0$.

Адсорбируемость при учете такого взаимодействия

$$b = b_0 \exp\left(\frac{Q}{RT}\right) = b_0 \exp\left(\frac{Q_0}{RT}\right) \exp\left(\frac{\beta \Gamma}{RT}\right) = b' \exp\left(\frac{\beta \Gamma}{RT}\right),$$

следовательно

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{b' e^{(\beta \Gamma / RT)} p}{1 + b' e^{(\beta \Gamma / RT)} p}. \quad (\text{IV.45})$$

Уравнение (IV.45) было предложено *Фрумкин*ым. Общего решения это трансцендентное уравнение не имеет и используется только при анализе некоторых конкретных систем.

Полимолекулярная адсорбция. В случае адсорбции паров какого-либо вещества изотерма адсорбции имеет вид, представленный на рис. IV.9. Было установлено, что при давлениях, отвечающих точке А, начинают заполняться следующие слои, а насыщение поверхности отсутствует. Теорию полимолекулярной (многослойной) адсорбции разработали *Брунауэр, Эммет и Теллер* (изотерма БЭТ). При этом считается, что поверхность адсорбента однородна, а взаимодействие между молекулами в слое

отсутствует. Взаимодействие имеет место в направлении нормали к поверхности, что и приводит к образованию второго и последующих слоев. Принимается, что теплоты адсорбции второго и последующих слоев одинаковы $Q_2=Q_3=Q_4=...$, но отличаются от теплоты адсорбции первого слоя Q_1 на поверхности адсорбента. Обозначим через Θ_i долю мест, на которых по нормали адсорбировано i молекул. Тогда адсорбция определится так:

$$\Gamma = \frac{z}{N_A} (\Theta_1 + 2\Theta_2 + 3\Theta_3 + \dots) = \Gamma_\infty (\Theta_1 + 2\Theta_2 + 3\Theta_3 + \dots). \quad (IV.46)$$

Здесь, как и ранее, величина Γ_∞ соответствует насыщению при мономолекулярном заполнении. Значения Θ_i определим из равенства скоростей адсорбции v_a и десорбции v_d . Для первого слоя

$$v'_a = k_a p \Theta_0, \quad v'_d = k_d \Theta_1, \quad b = k_a / k_d,$$

следовательно

$$\Theta_1 = b p \Theta_0.$$

Для второго слоя

$$v''_a = k_a p \Theta_1, \quad v''_d = k'_d \Theta_2,$$

при этом $k'_d \neq k_d$ из-за разных теплот адсорбции $Q_1 \neq Q_2$. Следовательно

$$\Theta_2 = b' p \Theta_1 = b b' p^2 \Theta_0.$$

Аналогично

$$\Theta_3 = b(b')^2 p^3 \Theta_0,$$

$$\dots\dots\dots,$$

$$\Theta_i = b(b')^{i-1} p^i \Theta_0.$$

Подставляя эти выражения в уравнение (IV.46), получаем

$$\Gamma = \Gamma_\infty b p \Theta_0 [1 + 2(b'p) + 3(b'p)^2 + \dots].$$

Из очевидного неравенства

$$\Theta_1 > \Theta_2 > \dots$$

следует, что $b'p < 1$. Поэтому выражение в квадратных скобках представляет результат дифференцирования суммы членов бесконечно убывающей геометрической прогрессии

$$1 + (b'p) + (b'p)^2 + \dots = \frac{1}{1 - b'p}.$$

Действительно, продифференцировав последнее выражение по основанию прогрессии $(b'p)$, получим

$$1 + 2(b'p) + 3(b'p)^2 + \dots = \frac{1}{(1 - b'p)^2}.$$

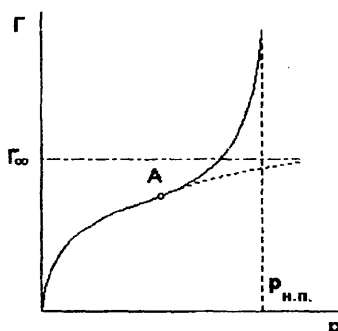


Рис. IV.9. Изотерма адсорбции БЭТ

Следовательно,

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \Theta_0 \frac{bp}{(1-b'p)^2}.$$

Для определения доли свободных мест Θ_0 используем условие нормировки

$$\Theta_0 + \Theta_1 + \Theta_2 + \Theta_3 + \dots = 1,$$

которое с учетом выражений (IV.47) перепишем так:

$$\Theta_0 \{1 + bp[1 + (b'p) + (b'p)^2 + (b'p)^3 + \dots]\} = 1$$

или

$$\Theta_0(1 + bp \frac{1}{1-b'p}) = 1.$$

Поэтому,

$$\Theta_0 = \frac{1-b'p}{1-b'p+bp},$$

и

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{bp}{(1-b'p)(1+bp-b'p)}. \quad (\text{IV.48})$$

Проанализируем полученный результат. Выше уже отмечалось, что зависимость, описываемая кривой на рис. IV.8, имеет место при адсорбции паров вещества. Если давление паров приближается к давлению насыщенного пара $p \rightarrow p_s$, то многослойная адсорбция переходит по существу в процесс конденсации паров $\Gamma \rightarrow \infty$. Как видно из уравнения (IV.48) такое возможно, если

$$1-b'p_s = 0, \quad b' = \frac{1}{p_s}.$$

Таким образом, окончательно уравнение изотермы адсорбции БЭТ имеет вид

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{bp}{(1 - \frac{p}{p_s})(1 - \frac{p}{p_s} + bp)} \quad (\text{IV.49})$$

или

$$V = V_{\infty} \frac{bp}{(1 - \frac{p}{p_s})(1 - \frac{p}{p_s} + bp)}, \quad (\text{IV.50})$$

где V - общий объем адсорбированного газа; V_{∞} - объем адсорбированного газа, покрывающего всю поверхность адсорбента сплошным мономолекулярным слоем. Заметим, что при малых давлениях паров ($\frac{p}{p_s} \ll 1$) уравнения (IV.49) и (IV.50) переходят в уравнения Лэнгмюра.

Пример 5. При 77,5 К была снята изотерма адсорбции криптона на серебряном катализаторе, которая характеризуется следующими данными:

p , мм рт. ст.	0,0992	0,1800	0,3686	0,5680	0,6843
Объём адсорбированного газа, см ³ /г	0,0127	0,0150	0,0176	0,0190	0,0198

Рассчитать постоянные в уравнении БЭТ, удельную поверхность катализатора, приняв занимаемую одной молекулой криптона площадь $\omega_K = 19,5 \cdot 10^{-20}$ м². Плотность криптона при нормальных условиях $d = 3,739$ г/л, давление насыщенного пара криптона при 77,5 К $p_s = 2,57$ мм рт. ст.

Для решения воспользуемся уравнением (IV.50) в следующем виде:

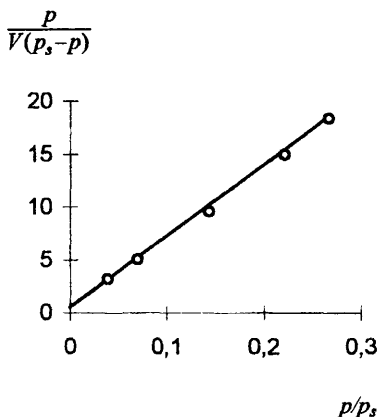
$$V = V_{\infty} \frac{b^* \frac{p}{p_s}}{\left(1 - \frac{p}{p_s}\right) \left(1 - \frac{p}{p_s} + b^* \frac{p}{p_s}\right)}, \text{ где } b^* = bp_s.$$

После несложных преобразований уравнение сводится к линейной зависимости

$$\frac{p}{V(p_s - p)} = \frac{1}{V_{\infty} b^*} + \frac{(b^* - 1)p}{V_{\infty} p_s b^*}.$$

Выполним необходимые расчеты и сведём их результаты в таблицу:

p , мм рт. ст.	V , см ³ /г	$\frac{p}{p_s}$	$\frac{p}{V(p_s - p)}$
0,0992	0,0127	0,0385	3,16
0,1800	0,0150	0,0700	5,02
0,3686	0,0176	0,1430	9,51
0,5680	0,0190	0,2200	14,93
0,6843	0,0198	0,2660	18,33



На основании полученных данных строим график в координатах $\frac{p}{V(p_s - p)} - \frac{p}{p_s}$. Из

графика находим угловой коэффициент прямой $\frac{b^* - 1}{V_{\infty} b^*} = 68$; отрезок, отсекаемый на

оси ординат, $\frac{1}{V_{\infty} b^*} = 0,5$.

Совместным решением последних соотношений получаем $V_{\infty} = 0,0146$ см³/г; $b^* = 136$.

Чтобы вычислить удельную поверхность, выразим предельную адсорбцию мономолекулярным слоем в моль/г:

$$\alpha_{\infty} = \frac{V_{\infty} d}{M} = \frac{0,0146 \cdot 10^{-3} \times 3,739}{83,6} = 6,53 \cdot 10^{-7} \text{ моль / г,}$$

тогда удельная поверхность составит

$$\omega = \alpha_{\infty} N_A \omega_K = 53 \cdot 10^{-7} \times 6,022 \cdot 10^{23} \times 19,5 \cdot 10^{-16} = 766,8 \text{ см}^2 / \text{г.}$$

Таким образом, адсорбцию криптона на серебряном катализаторе при температуре 77,5 К и давлениях не выше 1 мм рт. ст. можно описать уравнением

$$V = 0,0146 \sqrt{\frac{52,92p}{\left(1 - \frac{p}{2,57}\right) \left(1 - \frac{p}{2,57} + 52,92p\right)}},$$

где V — измеренный при нормальных условиях объем адсорбированного криптона, $\text{см}^3/2$;
 p — давление паров криптона, мм рт. ст. .

Адсорбция газовых смесей. Рассмотрим адсорбцию компонентов бинарной газовой смеси для простого случая, когда выполняются все три допущения Лэнгмюра. Обозначим через Θ_1 долю мест, занятых молекулами первого компонента, а Θ_2 — второго. Для каждого компонента устанавливается динамическое равновесие:

$$v'_a = v'_d, \quad k'_a p_1 (1 - \Theta_1 - \Theta_2) = k'_d \Theta_1,$$

$$v''_a = v''_d, \quad k''_a p_2 (1 - \Theta_1 - \Theta_2) = k''_d \Theta_2.$$

После преобразований получим

$$\Theta_1 = \frac{b_1 p_1}{1 + b_1 p_1 + b_2 p_2}, \quad \Theta_2 = \frac{b_2 p_2}{1 + b_1 p_1 + b_2 p_2}.$$

Следовательно, для адсорбции каждого компонента смеси будем иметь

$$\Gamma_1 = \Gamma_\infty \frac{b_1 p_1}{(1 + b_1 p_1 + b_2 p_2)}, \quad \Gamma_2 = \Gamma_\infty \frac{b_2 p_2}{(1 + b_1 p_1 + b_2 p_2)}. \quad (\text{IV.51})$$

Таким образом, появление в газовой фазе над адсорбентом второго компонента уменьшает адсорбцию другого при том же парциальном давлении его.

Замечание. В самом общем случае количественная оценка адсорбции на твердом адсорбенте из жидких растворов осложняется, главным образом, двумя обстоятельствами. Во-первых, адсорбироваться на твердой поверхности могут молекулы растворителя, нейтральные молекулы растворенного вещества или заряженные частицы (ионы) в случае растворов электролитов (ионообменная адсорбция). Во-вторых, величина адсорбции, строго говоря, должна зависеть от активностей компонентов раствора, которая в свою очередь может быть сложной функцией концентрации.

В простейшем случае (представляющем, однако, наибольший практический интерес), когда адсорбируемость растворителя много меньше адсорбируемости растворенного вещества (неэлектролита или слабого электролита) и когда раствор идеальный, адсорбция может быть описана с достаточной точностью уравнениями Фрейндлиха (IV.36) и Лэнгмюра (IV.38). Разумеется, в этих уравнениях вместо давления фигурирует концентрация растворенного вещества. В зависимости от способа определения концентрации (молярность c_2 , моляльность \bar{m}_2 или молярная доля x_2) постоянные уравнения изотермы адсорбции будут иметь разные величины.

V

Кинетика гомогенных химических реакций



- 15. КИНЕТИКА ОДНОСТОРОННИХ ПРОСТЫХ РЕАКЦИЙ**
- 16. КИНЕТИКА СЛОЖНЫХ РЕАКЦИЙ**
- 17. ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ РЕАКЦИИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ**
- 18. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ**
- 19. ЦЕПНЫЕ РЕАКЦИИ**

15. КИНЕТИКА ОДНОСТОРОННИХ ПРОСТЫХ РЕАКЦИЙ

15.1. Понятие скорости химической реакции.

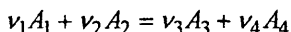
Кинетическая классификация химических реакций

Химическая кинетика изучает закономерности протекания реакций во времени. Это наука о скоростях и механизмах химических превращений. Основные задачи химической кинетики заключаются в установлении связи между скоростью реакции и условиями её проведения и в раскрытии механизма химической реакции.

Скорость химической реакции можно определить различными способами. Часто она определяется изменением концентрации одного из участников в единицу времени:

$$v = \pm \frac{dc}{dt}. \quad (V.1)$$

Знак минус в этой формуле означает, что c - концентрация одного из исходных веществ, а плюс - одного из продуктов реакции. Например, скорость реакции



можно определить так:

$$-\frac{dc_{A_1}}{dt}, -\frac{dc_{A_2}}{dt}, \frac{dc_{A_3}}{dt} \text{ или } \frac{dc_{A_4}}{dt}.$$

При этом отношение скоростей реакции равно отношению соответствующих стехиометрических коэффициентов. Например,

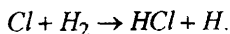
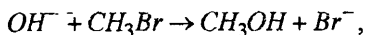
$$\frac{\nu_{A_1}}{\nu_{A_2}} = \frac{\nu_1}{\nu_2}, \frac{\nu_{A_3}}{\nu_{A_1}} = -\frac{\nu_3}{\nu_1} \text{ и т.д.}$$

Скорость газовых реакций или реакций с участием газа можно оценивать, например, по изменению общего давления или парциального давления одного из реагентов.

Скорости химических реакций зависят от многих факторов: концентрации реагирующих веществ, температуры, давления, степени дисперсности и величины поверхности контакта, присутствия катализатора и др. Выяснение зависимости скорости реакции от концентрации реагирующих веществ при прочих равных условиях составляет задачу *формальной кинетики*. Концентрационные зависимости скоростей реакций $v = f(c_1, c_2, \dots)$, называемые кинетическими уравнениями, неодинаковы для различных реакций.

Скорость процесса определяется тем, по какому пути он проходит. Путь этот, как правило, сложен и может быть представлен в виде нескольких простых реакций.

Простая (элементарная) реакция состоит из однотипных элементарных актов, например:



В простой химической реакции реагенты непосредственно превращаются в продукты без образования промежуточных веществ. Простая реакция протекает без участия катализатора и не тормозится ингибиторами. Для простой реакции часто существует лишь одно переходное состояние.

В зависимости от того, какие реагенты вступают в реакцию, простые реакции делят на *молекулярные* (участвуют только молекулы), *радикальные* (по крайней мере один из реагентов - атом, свободный радикал или ион-радикал), *ионные* (один или более ионов), *реакции возбужденных молекул* (в фотохимических процессах) и др.

Все химические реакции *обратимы* в том смысле, что одновременно с разной скоростью протекают в прямом и обратном направлениях. Однако при определенных условиях некоторые реакции могут идти только в одном направлении до практически полного исчезновения исходных веществ. Такие реакции называются *необратимыми* или *односторонними*. Кроме того, необратимо протекает любая реакция, когда хотя бы один из продуктов выводится из зоны реакции, например, выпадает в осадок, удаляется в виде газа. Для необратимых реакций скорость реакции от концентрации продуктов не зависит, поэтому кинетические закономерности более просты.

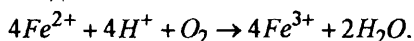
Сложная (многостадийная) реакция состоит из нескольких простых реакций - элементарных стадий, связанных друг с другом через реагенты или продукты. Характерной особенностью большого числа сложных химических реакций, состоящих из нескольких стадий, является образование на некоторых стадиях частиц, расходующихся затем в других стадиях. Частицы, образующиеся в одних стадиях химического процесса и расходующиеся в других стадиях, называются *промежуточными частицами*. Промежуточные частицы могут быть неустойчивыми молекулами и ионами (HO_2^-), свободными радикалами ($\dot{\text{O}}\text{H}, \dot{\text{H}}\text{O}_2$), ионами-радикалами ($\dot{\text{O}}_2^-$). Если промежуточные частицы достаточно устойчивы и способны существовать в виде индивидуального вещества, то говорят об образовании *промежуточного вещества*.

Сложные реакции по способу, которым простые реакции сочетаются в сложный химический процесс, можно разделить на *обратимые*, *параллельные*, *последовательные* и др.

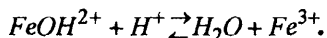
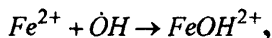
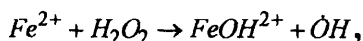
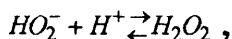
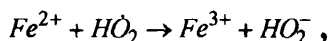
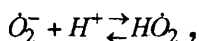
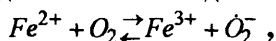
Некоторые химические реакции (*термоядерные*, *фотохимические*, *реакции полимеризации и горения газов*) протекают при участии в элементарных стадиях *активных частиц*. Активными частицами являются *свободные атомы и радикалы с ненасыщенными связями*. Эти частицы легко вступают во взаимодействие с неактивными молекулами, при этом образу-

ются не только продукты реакции, но и новые активные частицы, которые вновь вступают в реакцию. *Последовательность повторяющихся элементарных реакций с участием радикалов, атомов или ионов называется цепной реакцией.* Образование активных частиц в начале реакции требует большой затраты энергии. Однако в дальнейшем, благодаря легкости реагирования активных частиц с неактивными, в процесс может включаться всё большее число реагентов, и скорость цепной реакции возрастает.

В большинстве случаев химический процесс осуществляется не просто путем прямого перехода молекул исходных веществ в молекулы продуктов реакции, а состоит из нескольких стадий. В качестве примера можно рассмотреть окисление ионов двухвалентного железа молекулярным кислородом в кислом растворе. Стехиометрическое уравнение этой реакции записывается в виде



Для того, чтобы этот процесс проходил путем прямого взаимодействия всех исходных молекул и ионов, необходимо соударение одновременно девяти частиц, восемь из которых имеют положительный заряд. Такое событие маловероятно. Более вероятным является протекание приводимой ниже последовательности стадий:



Ни на одной из приведенных семи стадий не требуется взаимодействия более чем двух частиц или (за исключением последней стадии) взаимодействия одноименно заряженных частиц.

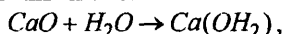
Совокупность стадий, из которых складывается химическая реакция, называется *механизмом* или *схемой химической реакции*. Количественные характеристики и закономерности протекания химических реакций во времени связаны с их механизмом.

Для полного качественного и количественного описания химического процесса наряду со схемой процесса нужно иметь сведения о той системе, в которой протекает изучаемый процесс.

Химическая реакция, протекающая в пределах одной фазы, называется *гомогенной химической реакцией*. Если химическая реакция протекает на границе раздела фаз, она называется *гетерогенной*.

В зависимости от того, одну или несколько фаз образуют исходные вещества и продукты реакции, химические процессы могут быть гомофазными или гетерофазными. *Гомофазным* называют процесс, в котором исходные вещества и продукты реакции находятся в пределах одной фазы. Если исходные вещества и продукты реакции образуют более чем одну фазу, такой процесс называют *гетерофазным*.

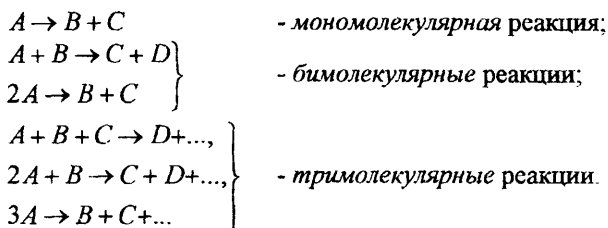
Реакция нейтрализации кислоты щелочью является гомогенным гомофазным процессом. Окисление углеводорода в жидкой фазе газообразным кислородом представляет собой гомогенный гетерофазный процесс. Реакция гашения известки



когда все три компонента образуют отдельные фазы и процесс идет на границе раздела воды и CaO , является гетерогенным гетерофазным процессом.

Принято классифицировать реакции по двум признакам: по *молекулярности* и по *порядку реакций*.

По первому признаку реакции отличаются *числом молекул, участвующих в элементарном химическом акте*. Различают *моно-, би- и тримолекулярные* реакции. Элементарных химических актов с одновременным участием четырех и более молекул не бывает, так как вероятность одновременного столкновения такого большого числа частиц близка к нулю. Всяма условно реакции разной молекулярности можно было бы представить в виде:



Однако в большинстве случаев химические реакции являются совокупностью различных элементарных стадий. Уравнение же реакции и стехиометрические коэффициенты не отражают истинного механизма и молекулярности реакции.

По второму признаку реакции делятся на реакции *первого, второго и третьего* порядка. *Порядком реакции* называют сумму показателей степеней концентраций реагентов в кинетическом уравнении

$$v = k c_1^{n_1} c_2^{n_2} \dots, \quad (\text{V.2})$$

где k - коэффициент пропорциональности, называемый *константой скорости*; c_1, c_2, \dots - концентрации реагентов; n_1, n_2, \dots - показатели степеней, определяющие порядок по каждому реагенту. В соответствии с определением скорость реакции первого порядка

$$v = kc;$$

реакций второго порядка -

$$v = kc_1c_2, \quad v' = k'c_1^2, \quad v'' = k''c_2^2;$$

реакций третьего порядка -

$$v = kc_1c_2c_3, \quad v' = k'c_1^2c_2, \quad v'' = k''c_1c_2^2 \text{ и т.д.}$$

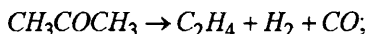
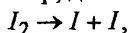
Целочисленные значения порядка реакции характерны для простых реакций. Для реакций со сложным механизмом возможны нулевой и дробный порядки.

Молекулярность и порядок совпадают только для элементарных реакций. В большинстве же случаев они различны. Правильнее считать молекулярность характеризующей отдельные стадии сложной реакции, а порядок же формально отражающим влияние концентраций реагентов на скорость реакции.

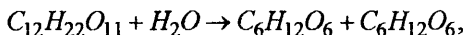
15.2. Необратимые одностадийные реакции

Все химические реакции *обратимы* в том смысле, что одновременно с разной скоростью протекают в прямом и обратном направлениях. Однако при определенных условиях некоторые реакции могут идти только в одном направлении до практически полного исчезновения исходных веществ. Такие реакции называются *необратимыми* или *односторонними*. Кроме того, необратимо протекает любая реакция, когда хотя бы один из продуктов выводится из зоны реакции, например, выпадает в осадок, удаляется в виде газа. Для необратимых реакций скорость реакции от концентрации продуктов не зависит, поэтому кинетические закономерности более просты. Количественные закономерности изменения концентрации компонентов в зависимости от времени для таких реакций могут быть получены при интегрировании уравнения (V.2) и рассмотрены ниже для реакций первого, второго и третьего порядка.

Реакции первого порядка. Необратимыми реакциями первого порядка являются мономолекулярные реакции разложения при высоких температурах, например, диссоциация газообразных йода и ацетона:



псевдомономолекулярная (при большом избытке воды) реакция инверсии сахара:



протекающая в водном растворе, когда концентрация воды в ходе реакции остаётся практически постоянной.

Кинетическое уравнение для таких необратимых реакций первого порядка имеет вид

$$-\frac{dc}{dt} = kc,$$

где c - концентрация вступающего в реакцию вещества (йода, ацетона, сахара). Разделив переменные и проинтегрировав от $t = 0$ до t и от начальной концентрации c_0 до текущей c , будем иметь

$$-\int_{c_0}^c \frac{dc}{c} = k \int_0^t dt.$$

Учитывая, что константа скорости не зависит от времени и концентрации, получим

$$\ln \frac{c_0}{c} = kt, \quad (V.3)$$

$$c = c_0 e^{-kt}, \quad (V.4)$$

то есть концентрация исходного вещества уменьшается со временем по экспоненциальному закону. Если концентрацию оставшегося к моменту времени t исходного вещества c выразить через начальную концентрацию c_0 и количество распавшегося в единице объёма вещества x

$$c = c_0 - x,$$

то уравнения (V.3) и (V.4) примут вид:

$$\ln \frac{c_0}{c_0 - x} = kt, \quad (V.5)$$

$$x = c_0(1 - e^{-kt}). \quad (V.6)$$

Из выражений (V.3) и (V.5) видно, что константа скорости реакции первого порядка имеет размерность

$$[k] = \frac{1}{\text{время}}.$$

Иногда для характеристики кинетики реакций используют *время половины реакции*. Для реакций первого порядка его часто называют *временем* или *периодом полураспада* τ . По определению при $t = \tau$ концентрация $c = c_0 / 2$, поэтому

$$\ln \frac{c_0}{c_0 / 2} = k\tau, \quad \tau = \frac{\ln 2}{k}. \quad (V.7)$$

Для реакций первого порядка период полураспада не зависит от начальной концентрации.

Пример 1. Период полураспада для некоторой реакции первого порядка 5 часов. Определить, сколько исходного вещества разложится за 35 минут и сколько потребуется времени для разложения 90 % исходного количества вещества.

Расчеты можно выполнить, используя любое из уравнений (V.3)-(V.6). Для этого необходимо знать константу скорости реакции, которую вычислим по уравнению (V.7)

$$k = \frac{\ln 2}{\tau} = \frac{0,693}{5 \cdot 60} = 2,31 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}.$$

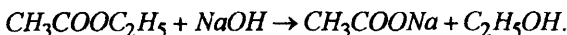
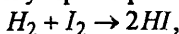
Доля разложившегося за 35 минут вещества (от исходного его количества) составит

$$\frac{x}{c_0} = (1 - e^{-kt}) = 1 - e^{-2,31 \cdot 10^{-3} \times 35} = 0,0777.$$

Таким образом, за 35 мин разложится 7,77% вещества. Для разложения 90% потребует-ся

$$t = \frac{1}{k} \ln \frac{c_0}{c} = \frac{1}{2,31 \cdot 10^{-3}} \ln \frac{c_0}{0,1 c_0} = 997 \text{ мин} = 16 \text{ час } 37 \text{ мин.}$$

Реакции второго порядка. Реакциями второго порядка обычно являются бимолекулярные реакции типа



Кинетическое уравнение в этих случаях может быть записано

$$-\frac{dc_i}{dt} = kc_1c_2, \quad (V.8)$$

где c_i - концентрация одного из исходных веществ. Константа скорости представляет собой скорость реакции при концентрациях реагентов, равных единице, размерность её

$$[k] = \frac{1}{\text{время} \times \text{концентрация}}.$$

В частном случае $c_1 = c_2 = c$. Уравнение (V.8) принимает вид

$$-\frac{dc}{dt} = kc^2,$$

а после интегрирования

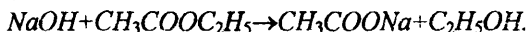
$$-\int_{c_0}^c \frac{dc}{c^2} = \int_0^t k dt, \\ \frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} = kt. \quad (V.9)$$

Время половины реакции τ при $c = c_0/2$

$$\tau = \frac{1}{kc_0}, \quad (V.10)$$

то есть обратно пропорционально зависит от начальной концентрации c_0 .

При неодинаковых концентрациях реагентов ($c_1 \neq c_2$) для решения дифференциального уравнения (V.8) необходимо концентрации выразить через одну переменную. Рассмотрим в качестве примера реакцию омыления эфира щелочью:



Введем следующие обозначения: a, b - начальные концентрации щелочи и эфира; x - количество щелочи, прореагировавшей за время t в едини-

не объема. Тогда концентрация щелочи к моменту времени t $c_1 = a - x$, эфира $c_2 = b - x$. Если учесть, что

$$-\frac{dc_1}{dt} = -\frac{dc_2}{dt} = \frac{dx}{dt},$$

то кинетическое уравнение (V.8) принимает вид:

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x).$$

Разделяя переменные, получаем уравнение

$$\frac{dx}{(a-x)(b-x)} = kdt,$$

которое можно проинтегрировать методом рациональных дробей. Запишем

$$\frac{1}{(a-x)(b-x)} = \frac{A}{a-x} + \frac{B}{b-x} = \frac{Ab + Ba - (A+B)x}{(a-x)(b-x)}.$$

Числитель $Ab + Ba - (A+B)x$ равен единице при любых x , если $Ab + Ba = 1$ и $A + B = 0$.

Отсюда

$$A = -B, B = 1/(a-b), A = -1/(a-b).$$

Тогда

$$\begin{aligned} \int \frac{dx}{(a-x)(b-x)} &= -\frac{1}{a-b} \int \frac{dx}{a-x} + \frac{1}{a-b} \int \frac{dx}{b-x} + \text{const}' = \\ &= \frac{1}{a-b} \ln(a-x) - \frac{1}{a-b} \ln(b-x) + \text{const}' = \frac{1}{a-b} \ln \frac{a-x}{b-x} + \text{const}' = kt + \text{const}'' \end{aligned}$$

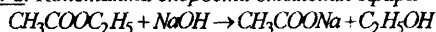
Постоянные интегрирования находятся из начальных условий ($t=0$; $x=0$)

$$\text{const}'' - \text{const}' = \frac{1}{a-b} \ln \frac{a}{b}.$$

Окончательно получаем уравнение

$$\frac{1}{a-b} \ln \frac{(a-x)b}{(b-x)a} = kt. \quad (\text{V.11})$$

Пример 2. Константа скорости омыления эфира



равна 5,4 л/(моль·мин). Сколько граммов эфира прореагирует через 5 мин, если литр 0,1 н раствора эфира смешивается а) литром 0,1 н раствора щелочи; б) тремя литрами 0,1 н раствора щелочи?

В первом случае в реагирующей смеси начальные концентрации равны

$$c_0(\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5) = c_0(\text{NaOH}) = 0,05 \text{ моль/л}$$

и остаются равными, так как эфир и щелочь реагируют в эквимольных количествах.

Поэтому для расчета используем формулу (V.9)

$$\frac{1}{c} = \frac{1}{c_0} + kt = \frac{1}{0,05} + 5,4 \cdot 5 = 20 + 27 = 47;$$

концентрация эфира через 5 минут

$$c = 0,021 \text{ моль/л.}$$

Масса прореагировавшего эфира

$$m = MV(c_0 - c),$$

где V - объем раствора, л; M - молекулярная масса эфира.

$$m = 88 \cdot 2(0,05 - 0,021) = 5,1 \text{ г.}$$

Во втором случае начальные и текущие концентрации реагирующих веществ разные, поэтому расчет ведем по формуле (V.11). Начальные концентрации щелочи и эфира

$$c_{0(\text{NaOH})} = a = \frac{3 \times 0,1}{4} = 0,075 \text{ моль / л,}$$

$$c_{0(\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5)} = b = \frac{0,1}{4} = 0,025 \text{ моль / л.}$$

Следовательно

$$\frac{1}{0,075 - 0,025} \ln \frac{(0,075 - x)0,025}{(0,025 - x)0,075} = 5,4 \times 5;$$

$$\ln \frac{0,075 - x}{0,075 - 3x} = 5,4 \times 5 \times 0,05 = 1,35;$$

$$\frac{0,075 - x}{0,075 - 3x} = 3,86; \quad x = 0,020.$$

Таким образом, концентрация эфира через 5 мин

$$c = b - x = 0,025 - 0,020 = 0,005 \text{ моль/л,}$$

а масса прореагировавшего эфира

$$88 \cdot 4(0,025 - 0,005) = 7,04 \text{ г.}$$

Реакции третьего порядка. Примером реакции третьего порядка может служить тримолекулярная реакция, если взаимодействующие молекулы разнородны. Кинетическое уравнение имеет вид:

$$-\frac{dc_i}{dt} = kc_1c_2c_3.$$

Рассмотрим простейший случай $c_1 = c_2 = c_3 = c$, когда

$$-\frac{dc}{dt} = kc^3. \quad (\text{V.12})$$

Интегрирование уравнения (V.12) после разделения переменных

$$-\int_{c_0}^c \frac{dc}{c^3} = \int_0^t k dt$$

приводит к выражению

$$\frac{1}{c^2} - \frac{1}{c_0^2} = 2kt. \quad (\text{V.13})$$

Для времени половины реакции после подстановки в формулу (V.13) $t = \tau$ и $c = c_0/2$ получаем

$$\tau = \frac{3}{2kc_0^2}. \quad (\text{V.14})$$

15.3. Сравнение кинетики реакций разного порядка

Сравнивать скорости реакций разного порядка можно, например, по характеру зависимости “относительной концентрации” вступающих в реакцию веществ (c/c_0) от времени, определяемого в долях времени половины реакции (t/τ).

Для реакции первого порядка кинетическое уравнение $\ln(c_0/c) = kt$ может быть приведено с учетом выражения $k = \ln 2 / \tau$ к виду

$$\frac{t}{\tau} \ln 2 = \ln \frac{c_0}{c} \quad \text{или} \quad \frac{c}{c_0} = 2^{-\frac{t}{\tau}}. \quad (\text{V.15})$$

После преобразования кинетического уравнения (V.9) для реакции второго порядка (случай одинаковых концентраций реагентов) с учетом равенства $k = \frac{1}{c_0 \tau}$ получим

$$\frac{c}{c_0} = \frac{1}{\frac{t}{\tau} + 1}. \quad (\text{V.16})$$

Для реакции третьего порядка подстановка в уравнение (V.13) выражения для константы скорости

$$k = \frac{3}{2c_0^2 \tau} \quad \text{приводит к соотношению}$$

$$\frac{c}{c_0} = \frac{1}{\sqrt{1 + 3\frac{t}{\tau}}}. \quad (\text{V.17})$$

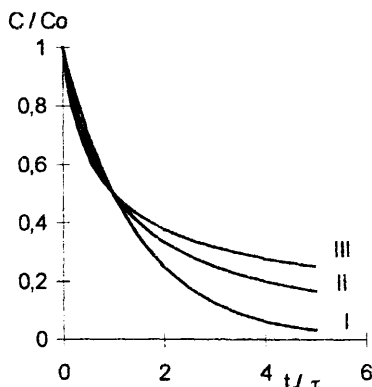


Рис. V.1. Изменение относительной концентрации c/c_0 со временем для реакций первого (I), второго (II) и третьего (III) порядка

Представим полученные уравнения (V.15)-(V.17) графически. Для этого вычислим значения c/c_0 при некоторых значениях t/τ (табл. V.1) и построим график (рис. V.1). Как видно из графика, на начальных стадиях (до времени половины реакции) быстрее протекают реакции более высоких порядков, а затем наоборот.

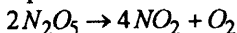
Таблица V.1

Изменение относительной концентрации исходных реагентов c/c_0 со временем t/τ для реакций I, II и III порядков

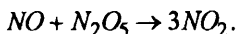
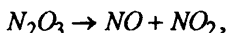
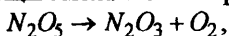
	t/τ	0	0,5	1	2	3	4	5
c/c_0	I	1	0,707	0,500	0,250	0,125	0,062	0,031
	II	1	0,667	0,500	0,333	0,250	0,200	0,167
	III	1	0,632	0,500	0,378	0,316	0,277	0,250

15.4. Экспериментальное определение порядка реакций

Большинство химических реакций идут по сложному механизму и суммарное уравнение не определяет порядка реакции. Например, судя по уравнению, процесс распада



должен быть реакцией второго порядка. В действительности же скорость протекания этой реакции описывается уравнением первого порядка. Это объясняется следующим механизмом протекания реакции:



Если просуммировать элементарные стадии, то получим стехиометрическое уравнение реакции распада N_2O_5 . Первая из приведённых стадий идёт более медленно, чем две другие. В подобных случаях справедливо очевидное правило: *если в сложном процессе, состоящем из нескольких последовательных превращений, одно идёт значительно медленнее других, то скорость всего процесса определяется скоростью именно этого медленного превращения*. В нашем примере первая элементарная стадия является мономолекулярной реакцией первого порядка, поэтому суммарная реакция также протекает как реакция первого порядка.

Существуют несколько методов определения порядка реакции по опытными данным.

Метод подбора кинетического уравнения. Для использования этого метода необходимо иметь опытные данные об изменении концентрации реагентов со временем:

время	0	t_1	t_2	t_3	...
концентрация	c_0	c_1	c_2	c_3	...

Подставляя опытные значения t_i и c_i в кинетическое уравнение реакции первого порядка, вычисляют несколько значений константы скорости. Если вычисленные величины констант примерно одинаковы и отклонения их от среднего значения лежат в пределах ошибок опыта, то можно считать, что исследуемая реакция имеет первый порядок. Если же вычисленные значения констант скорости сильно различаются, то аналогичные расчёты выполняют по кинетическому уравнению реакции второго порядка и т. д.

Графический метод. Кинетические уравнения реакций разного порядка могут быть преобразованы в линейные зависимости в соответствующих координатах. Если на графике в этих координатах экспериментальные точки хорошо аппроксимируются прямой линией, то выбранное уравнение справедливо и определяет порядок реакции.

Из уравнений (V.3), (V.9) и (V.13) следует, что линейная зависимость для реакции первого порядка должна быть в координатах $\ln c - t$, второго порядка - в координатах $1/c - t$, третьего порядка - в координатах $1/c^2 - t$.

По наклону прямой можно определить величину константы скорости реакции.

По времени половины реакции. Метод основан на том, что время половины реакции различного порядка τ по-разному зависит от начальной концентрации c_0 . Из уравнений (V.7), (V.10) и (V.14) следует, что для реакции первого порядка $\tau = \ln 2 / k$ и не зависит от c_0 ; для реакции второго порядка $\tau = 1 / (kc_0)$ и обратно пропорционально c_0 ; для реакции третьего порядка $\tau = 3 / (2kc_0^2)$ и обратно пропорционально c_0^2 .

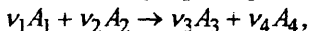
Для реализации этого метода необходимо поставить два опыта с разными начальными концентрациями реагентов. Если обозначить данные первого опыта через c'_0 и τ' , а второго c''_0 и τ'' , то для реакции первого порядка $\tau' = \tau''$, для реакции второго порядка

$$\frac{\tau'}{\tau''} = \frac{c''_0}{c'_0}, \quad (\text{VI.18})$$

для реакции третьего порядка

$$\frac{\tau'}{\tau''} = \frac{(c''_0)^2}{(c'_0)^2}. \quad (\text{VI.19})$$

Метод Вант - Гоффа. Этот метод используется при изучении кинетики сложных мономолекулярных реакций



скорость которых, в общем случае, определяется уравнением

$$v = k c_{A_1}^{n_{A_1}} c_{A_2}^{n_{A_2}}.$$

Экспериментальное определение порядка реакции $n = n_{A_1} + n_{A_2}$ осложняется тем обстоятельством, что из-за $\nu_1 \neq \nu_2$, по мере протекания реакции, изменяется соотношение между концентрациями реагирующих веществ c_{A_1} / c_{A_2} . Однако, если начальные концентрации реагирующих веществ равны $c_{0A_1} = c_{0A_2} = c_0$, то в начале реакции

$$v \cong k c_0^{n_{A_1} + n_{A_2}} = k c_0^n,$$

так как изменения концентрации ещё незначительны.

Для реализации метода необходимо поставить два опыта с разными начальными концентрациями c'_0 и c''_0 и вычислить средние скорости для небольших промежутков времени t' и t'' по экспериментально найденным малым отклонениям концентрации любого из реагентов от начальной $\Delta c' = c' - c'_0$ и $\Delta c'' = c'' - c''_0$.

Средняя за время t' начальная скорость в первом опыте $v' = -\Delta c' / t' = k(c'_0)^n$, во втором опыте - $v'' = -\Delta c'' / t'' = k(c''_0)^n$, а их отношение $v' / v'' = (c'_0 / c''_0)^n$.

Таким образом, порядок реакции

$$n = \frac{\ln(v' / v'')}{\ln(c'_0 / c''_0)}. \quad (V.20)$$

Если при постановке опытов $t' = t''$, то уравнение (V.20) преобразуется к виду

$$n = \frac{\ln(\Delta c' / \Delta c'')}{\ln(c'_0 / c''_0)}. \quad (V.21)$$

Пример 3. В некоторой реакции при изменении начальной концентрации от 1 до 3 моль/л время половины реакции уменьшилось с 3 часов до 20 минут. Каков порядок этой реакции и чему равна константа скорости?

Поскольку время половины реакции зависит от начальной концентрации, то она не является реакцией первого порядка. Если бы исследуемая реакция была второго порядка, то выполнялось бы соотношение (V.18). В нашем случае

$$\frac{\tau'}{\tau''} = \frac{3 \times 60}{20} = 9 \neq \frac{c''_0}{c'_0} = \frac{3}{1} = 3,$$

то есть реакция не второго порядка. Проверяем справедливость соотношения (V.19)

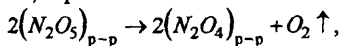
$$\frac{\tau'}{\tau''} = 9 = \frac{(c''_0)^2}{(c'_0)^2} = \frac{3^2}{1^2} = 9.$$

Исследуемая реакция является реакцией третьего порядка, поэтому константа скорости

$$k' = \frac{3}{2\tau'(c'_0)^2} = \frac{3}{2 \times 180 \times 1^2} = 8,333 \cdot 10^{-3} \frac{\text{л}^2}{\text{моль}^2 \cdot \text{мин}};$$

$$k'' = \frac{3}{2\tau''(c''_0)^2} = \frac{3}{2 \times 20 \times 3^2} = 8,333 \cdot 10^{-3} \frac{\text{л}^2}{\text{моль}^2 \cdot \text{мин}}.$$

Пример 4. Оксид азота N_2O_5 хорошо растворяется в жидком четыреххлористом углероде. Даже при незначительном нагревании такого раствора с заметной скоростью протекает реакция разложения



при этом один из продуктов остается в растворе, а другой (кислород) из-за очень низкой растворимости практически полностью удаляется из раствора, поэтому реакция необратима и протекает до полного разложения N_2O_5 . Результаты исследования кинетики разложения при 40°C приведены в таблице. Определить порядок реакции. Вычислить константу скорости и время половины реакции. Определить время разложения 5 и 85% оксида N_2O_5 . Какая часть N_2O_5 разложится за 20 минут?

Начальная концентрация N_2O_5 в растворе определяется по объему выделившегося после завершения реакции кислорода с учетом стехиометрических коэффициентов

$$c_{(t=0)} = c_0 = \frac{2n_{O_2}^{(\infty)}}{V_{\text{p-p}}} = \frac{2p_{O_2}}{V_{\text{p-p}}RT} \cdot V_{O_2}^{(\infty)} = \text{const} \cdot V_{O_2}^{(\infty)},$$

где $n_{O_2}^{(\infty)}$ – число молей выделившегося кислорода после завершения реакции; V_{p-p} – объем раствора, который можно считать постоянным; p_{O_2} и T – давление и температура, при которых измерялся объем выделяющегося кислорода.

Время t , мин	0	20	40	60	80	100	∞
Объем выделившегося кислорода $v_{O_2}^{(t)}$, см ³	0	11,4	18,9	23,9	27,2	29,5	34,8
$v_{O_2}^{(\infty)} - v_{O_2}^{(t)}$	34,8	23,4	15,9	10,9	7,6	5,3	0
$10 \cdot \ln[v_{O_2}^{(\infty)} - v_{O_2}^{(t)}]$	35,5	31,5	27,7	23,9	20,3	16,7	-
$[v_{O_2}^{(\infty)} - v_{O_2}^{(t)}]^{-1} \cdot 10^2$	2,87	4,27	6,29	9,17	13,16	18,87	-
$[v_{O_2}^{(\infty)} - v_{O_2}^{(t)}]^{-2} \cdot 10^3$	0,826	1,83	3,96	8,42	17,31	35,60	-

Текущая концентрация N_2O_5 в растворе составит

$$c(t) = c = \frac{2(n_{O_2}^{(\infty)} - n_{O_2}^{(t)})}{V_{p-p}} = \frac{2p_{O_2}}{V_{p-p}RT} (V_{O_2}^{(\infty)} - V_{O_2}^{(t)}) = \text{const} \cdot (V_{O_2}^{(\infty)} - V_{O_2}^{(t)}).$$

С учетом полученных соотношений интегральные кинетические уравнения (V.3), (V.9) и (V.13) для реакций разного порядка применительно к использованной методике эксперимента запишутся следующим образом:

$$10 \cdot \ln[V_{O_2}^{(\infty)} - V_{O_2}^{(t)}]$$

$$[V_{O_2}^{(\infty)} - V_{O_2}^{(t)}]^{-1} \cdot 10^2$$

$$[V_{O_2}^{(\infty)} - V_{O_2}^{(t)}]^{-2} \cdot 10^3$$

$$\ln c = -k_1 t + \ln c_0,$$

$$\ln[V_{O_2}^{(\infty)} - V_{O_2}^{(t)}] = -k_1 t + \ln[V_{O_2}^{(\infty)}]; \quad (a)$$

$$\frac{1}{c} = k_2 t + \frac{1}{c_0},$$

$$\frac{1}{V_{O_2}^{(\infty)} - V_{O_2}^{(t)}} = \text{const} \cdot k_2 t + \frac{1}{V_{O_2}^{(\infty)}}; \quad (b)$$

$$\frac{1}{c^2} = 2k_3 t + \frac{1}{c_0^2},$$

$$\frac{1}{[V_{O_2}^{(\infty)} - V_{O_2}^{(t)}]^2} = 2\text{const}^2 \cdot k_3 t + \frac{1}{[V_{O_2}^{(\infty)}]^2}. \quad (c)$$

Таким образом, для определения порядка реакции по опытным данным следует построить график зависимостей от времени величин $\ln[V_{O_2}^{(\infty)} - V_{O_2}^{(t)}]$,

$$[V_{O_2}^{(\infty)} - V_{O_2}^{(t)}]^{-1}, [V_{O_2}^{(\infty)} - V_{O_2}^{(t)}]^{-2}.$$

Их значения приведены в таблице, а графики – на рис. V.2. Как видно процесс термического разложения N_2O_5 в растворе является реакцией первого порядка, его кинетика хорошо описывается уравнением (a). Константа скорости этого процесса равна взятому с

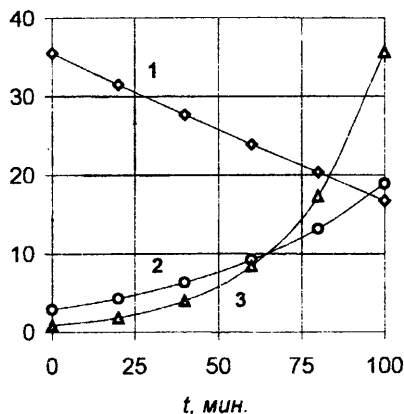


Рис. V.2. Определение порядка реакции и константы скорости:

1-расчет по уравнению (a); 2- (b); 3- (c)

термического разложения N_2O_5 в растворе является реакцией первого порядка, его кинетика хорошо описывается уравнением (a). Константа скорости этого процесса равна взятому с

обратным знаком угловому коэффициенту прямой 1 на рис. V.2 и определяется по значениям координат, например, крайних точек $k_1 = -\frac{3,55-1,67}{0-100} = \frac{1,88}{100} = 0,019 \frac{1}{\text{мин}}$.

Время половины реакции $\tau = \ln 2 / k_1 = 36,5 \text{ мин}$.

После разложения 5% исходного количества N_2O_5 текущая концентрация составит $0,95c_0$, а 85% - $0,15c_0$, поэтому необходимое для этого время

$$t_{5\%} = \frac{1}{k_1} \ln \frac{c_0}{0,95c_0} = \frac{1}{0,019} \ln \frac{1}{0,95} = 2,7 \text{ мин};$$

$$t_{85\%} = \frac{1}{0,019} \ln \frac{1}{0,15} = 99,8 \text{ мин}.$$

Доля N_2O_5 , разложившегося через 120 мин, определяется так:

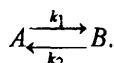
$$\ln \frac{c_0}{c_0 - xc_0} = k_1 t; \quad \ln(1-x) = -k_1 t = -0,019 \times 120 = -2,28;$$

$$1-x = e^{-2,28} = 0,102; \quad x = 0,898 \text{ или } 89,8\%.$$

16. КИНЕТИКА СЛОЖНЫХ РЕАКЦИЙ

16.1. Обратимые реакции

В общем случае при выводе кинетических уравнений необходимо учитывать протекание как прямой, так и обратной реакции, которые идут одновременно и независимо друг от друга. Это приводит к более сложным кинетическим уравнениям. Рассмотрим реакцию первого порядка



Скорость её равна разности скоростей прямой и обратной реакций, характеризуемых константами скоростей k_1 и k_2 ,

$$\frac{dc_B}{dt} = k_1 c_A - k_2 c_B. \quad (V.22)$$

В состоянии равновесия скорость реакции равна нулю, а концентрации реагентов оказываются равновесными c_A^P и c_B^P . Из уравнения (V.22) следует, что

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{c_B^P}{c_A^P} = K, \quad (V.23)$$

где K - константа равновесия реакции.

Если начальные концентрации веществ A и B равны a и b соответственно, а увеличение концентрации вещества B за время t равно x , то $c_A = a - x$, $c_B = b + x$, и уравнение (V.22) принимает вид:

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a - x) - k_2(b + x).$$

Приведём последнее уравнение к виду

$$\frac{dx}{dt} = (k_1 + k_2) \left(\frac{k_1 a - k_2 b}{k_1 + k_2} - x \right). \quad (\text{V.24})$$

Величина

$$\frac{k_1 a - k_2 b}{k_1 + k_2} = \frac{\frac{k_1}{k_2} a - b}{\frac{k_1}{k_2} + 1} = \frac{K a - b}{K + 1} = \alpha$$

постоянная при неизменной температуре для заданных начальных условий реакции. Тогда после разделения переменных в уравнении (V.24) получим

$$\frac{dx}{\alpha - x} = (k_1 + k_2) dt.$$

После интегрирования в пределах от 0 до x и от 0 до t получим

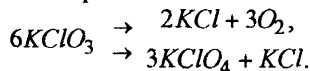
$$\ln \frac{\alpha}{\alpha - x} = (k_1 + k_2) t. \quad (\text{V.25})$$

Сумма $(k_1 + k_2)$ может быть найдена, если известна величина x к моменту t и значение α . Учитывая, что $K = k_1 / k_2$, можно рассчитать каждую из констант скорости k_1 и k_2 .

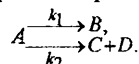
Аналогично рассматриваются обратимые реакции более высоких порядков, при этом получаются громоздкие интегральные кинетические уравнения.

16.2. Параллельные реакции

К параллельным относятся реакции, в которых одни и те же исходные вещества могут реагировать с образованием различных продуктов реакции. Например, при нагревании бертолетовой соли одновременно идут две реакции с разными скоростями



Рассмотрим простейший случай двух параллельных необратимых реакций первого порядка



Обозначим a - начальную концентрацию вещества A ; x - уменьшение концентрации вещества A за время t ; x_1 и x_2 - концентрации веществ B и C , образовавшихся к моменту времени t , причём $x_1 + x_2 = x$. Скорость превращения вещества A

$$\frac{dx}{dt} = \frac{dx_1}{dt} + \frac{dx_2}{dt}. \quad (\text{V.26})$$

Скорость первой реакции

$$\frac{dx_1}{dt} = k_1(a - x), \quad (\text{V.27})$$

второй

$$\frac{dx_2}{dt} = k_2(a - x), \quad (\text{V.28})$$

где $(a-x)$ - концентрация вещества A к моменту времени t ; k_1 и k_2 - константы скорости рассматриваемых реакций. Подставляя выражения (V.27) и (V.28) в уравнение (V.26), получим

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a - x) + k_2(a - x) = (k_1 + k_2)(a - x).$$

После интегрирования получаем

$$\ln \frac{a}{a-x} = (k_1 + k_2)t. \quad (\text{V.29})$$

Это уравнение отличается от кинетического уравнения (V.5) для необратимой реакции первого порядка тем, что в нём стоит сумма констант скоростей параллельных реакций.

Уравнение (V.29) позволяет экспериментально найти сумму констант скоростей $(k_1 + k_2)$. Для экспериментального определения каждой константы k_1 и k_2 необходимо учесть следующее. После деления выражения (V.27) на уравнение (V.28) получим

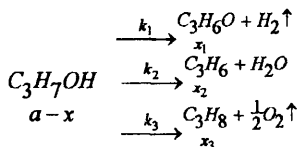
$$\frac{dx_1}{dx_2} = \frac{k_1}{k_2},$$

а после интегрирования в пределах от 0 до x_1 и от 0 до x_2 имеем

$$\frac{x_1}{x_2} = \frac{k_1}{k_2}. \quad (\text{V.30})$$

Определив экспериментально x_1 и x_2 к моменту времени t , можно найти отношение k_1/k_2 , что позволяет при известной сумме $k_1 + k_2$ рассчитать каждую константу k_1 и k_2 .

Пример 5. Разложение изопропилового спирта в водном растворе в присутствии катализатора является совокупностью трех параллельных реакций



В одном из опытов, когда в начальный момент времени в растворе был только изопропиловый спирт с начальной концентрацией $c_0 = a$, через 4,3 с были измерены концентрации реагирующих веществ $(a-x) = 27,4$; $x_1 = 7,5$; $x = 8,1$ и $x_3 = 1,7$ ммоль/л.

Вычислить константу скорости каждой реакции.

Рассуждая так же, как при выводе уравнений (V.26) - (V.30), получим

$$\left. \begin{aligned} \frac{dx_1}{dt} &= k_1(a-x) \\ \frac{dx_2}{dt} &= k_2(a-x) \\ \frac{dx_3}{dt} &= k_3(a-x) \\ x &= x_1 + x_2 + x_3 \end{aligned} \right\} \begin{aligned} \frac{k_1}{k_2} &= \frac{x_1}{x_2}, \quad \frac{k_1}{k_3} = \frac{x_1}{x_3}, \\ \frac{dx}{dt} &= (k_1 + k_2 + k_3)(a-x), \\ \ln \frac{a}{a-x} &= kt. \end{aligned}$$

Тогда будем иметь

$$x = 7,5 + 8,1 + 1,7 = 17,3 \text{ ммоль/л; } a = 27,4 + 7,3 = 44,7 \text{ ммоль/л;}$$

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x} = \frac{1}{4,3} \ln \frac{44,7}{27,4} = 0,1138 \text{ с}^{-1}.$$

Далее, решая систему трех уравнений

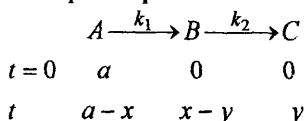
$$\left. \begin{aligned} k &= k_1 + k_2 + k_3 = 0,1138 \\ \frac{k_1}{k_2} &= \frac{x_1}{x_2} = \frac{7,5}{8,1} = 0,926 \\ \frac{k_1}{k_3} &= \frac{x_1}{x_3} = \frac{7,5}{1,7} = 4,412 \end{aligned} \right\} \begin{aligned} k_2 &= \frac{k_1}{0,926}, \quad k_3 = \frac{k_1}{4,412}, \\ k_1 + \frac{k_1}{0,926} + \frac{k_1}{4,412} &= 0,1138, \end{aligned}$$

получим $k_1 = 0,0493$; $k_2 = 0,0533$; $k_3 = 0,0112 \text{ с}^{-1}$.

16.3. Последовательные реакции

Последовательные реакции протекают с образованием неустойчивых промежуточных веществ с ограниченным временем жизни. Если скорости элементарных стадий образования и распада промежуточных веществ соизмеримы, то нельзя скорость суммарного процесса определять по скорости наиболее медленного этапа.

Рассмотрим случай последовательного перехода вещества A сначала в промежуточный реагент B , который превращается в продукт C . Для простоты предположим, что все процессы являются реакциями первого порядка и протекают в реакторе объемом 1 л. Тогда к моменту времени t



Здесь a - начальное число молей исходного вещества; x - число молей этого вещества, распавшихся ко времени t ; y - число молей продукта, образовавшихся к этому же времени. Скорость реакции превращения A характеризуется уравнением

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a-x).$$

После разделения переменных и интегрирования получим

$$\ln \frac{a}{a-x} = k_1 t,$$

$$\frac{a}{a-x} = e^{k_1 t}.$$
(V.31)

Из выражения (V.31) концентрация вещества A к моменту t

$$[A] = a - x = ae^{-k_1 t},$$
(V.32)

а количество прореагировавшего вещества A -

$$x = a(1 - e^{-k_1 t}).$$
(V.33)

Скорость превращения промежуточного вещества в конечный продукт

$$\frac{dy}{dt} = k_2(x - y)$$

и с учётом уравнения (V.33) получаем дифференциальное уравнение

$$\frac{dy}{dt} + k_2 y = k_2 a(1 - e^{-k_1 t}).$$
(V.34)

Проинтегрируем его, приравняв правую часть нулю,

$$\frac{dy}{dt} + k_2 y = 0,$$

$$\ln y = -k_2 t + \ln U, \quad y = Ue^{-k_2 t}.$$
(V.35)

Здесь $\ln U$ - постоянная интегрирования. Так как в уравнении (V.34) правая часть - некоторая функция времени, то и величину U в уравнении (V.35) следует считать зависящей от времени. Продифференцируем уравнение (V.35) по времени

$$\frac{dy}{dt} = \frac{dU}{dt} e^{-k_2 t} - k_2 U e^{-k_2 t}.$$

Полученные значения y и $\frac{dy}{dt}$ подставим в формулу (V.34)

$$\frac{dU}{dt} e^{-k_2 t} - k_2 U e^{-k_2 t} + k_2 U e^{-k_2 t} = k_2 a(1 - e^{-k_1 t}).$$

Отсюда

$$\frac{dU}{dt} = k_2 a e^{k_2 t} - k_2 a e^{(k_2 - k_1)t},$$

$$U = k_2 a \int e^{k_2 t} dt - k_2 a \int e^{(k_2 - k_1)t} dt + \text{const},$$

$$U = a e^{k_2 t} - \frac{k_2}{k_2 - k_1} a e^{(k_2 - k_1)t} + \text{const} /$$
(V.36)

Подставив выражение (V.36) в уравнение (V.35), получим

$$y = a - \frac{k_2 a}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t} + \text{const} e^{-k_2 t}. \quad (\text{V.37})$$

Постоянную интегрирования находим из начальных условий ($t=0, y=0$)

$$\text{const} = \frac{k_1 a}{k_2 - k_1}.$$

Подставив значение постоянной интегрирования в уравнение (V.37), получим для концентрации конечного продукта

$$[C] = y = a \left(1 - \frac{k_2}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t} + \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_2 t} \right). \quad (\text{V.38})$$

Концентрация промежуточного вещества B определяется с учётом уравнений (V.33) и (V.38)

$$[B] = x - y = \frac{k_1 a}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}). \quad (\text{V.39})$$

Уравнения (V.32), (V.38) и (V.39) показывают, что концентрация исходного вещества A монотонно уменьшается со временем от a до нуля, концентрация конечного продукта C возрастает от нуля до a , а промежуточного продукта B - изменяется от нуля до нуля, принимая при некотором времени максимальное значение. Для вычисления концентрации реагентов в любой момент времени необходимо знать значения констант скорости k_1

и k_2 . Если использовать соотношение $\frac{k_2}{k_1} = k$ и отношение $\frac{t}{\tau}$, то для реакций первого порядка можно получить универсальные расчётные уравнения и графики - номограммы для разных k . Действительно для реакции первого порядка $A \rightarrow B$ время половины реакции определяется выражением

$$\tau = \frac{\ln 2}{k_1}, \quad k_1 = \frac{1}{\tau} \ln 2,$$

поэтому

$$k_1 t = \ln 2^{t/\tau}, \quad e^{k_1 t} = 2^{t/\tau}. \quad (\text{V.40})$$

Величина $e^{-k_2 t}$ определится, следовательно, выражением

$$e^{-k_2 t} = e^{-k k_1 t} = 2^{-kt/\tau}. \quad (\text{V.41})$$

С учётом выражений (V.40) и (V.41) уравнения (V.32), (V.38) и (V.39) могут быть записаны следующим образом:

$$\frac{[A]}{a} = 2^{-t/\tau}, \quad (\text{V.42})$$

$$\frac{[B]}{a} = \frac{1}{k-1} (2^{-t/\tau} - 2^{-kt/\tau}), \quad (\text{V.43})$$

$$\frac{[C]}{a} = 1 - \frac{k}{k-1} 2^{-t/\tau} + \frac{1}{k-1} 2^{-kt/\tau}. \quad (\text{V.44})$$

Для иллюстрации практического использования этих уравнений рассмотрим случай, когда $k=2$. Имеем

$$\frac{[B]}{a} = 2^{-t/\tau} - 2^{-2t/\tau}, \quad (\text{V.45})$$

$$\frac{[C]}{a} = 1 - 2^{1-t/\tau} + 2^{-2t/\tau}. \quad (\text{V.46})$$

Вычислим по уравнениям (V.42), (V.45) и (V.46) относительные концентрации реагентов при нескольких значениях t/τ (табл. V.2).

Таблица V.2

Изменение концентрации реагентов A, B и C со временем при $k=2$

t/τ	0	0,5	1	2	3	4
$[A]/a$	1	0,707	0,500	0,250	0,125	0,062
$[B]/a$	0	0,207	0,250	0,188	0,109	0,058
$[C]/a$	0	0,086	0,250	0,562	0,766	0,879

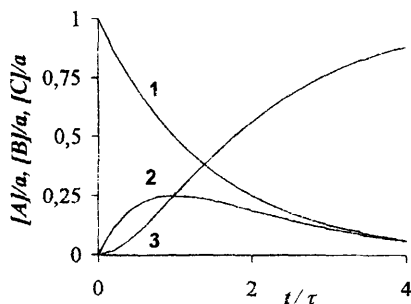


Рис V.3. Изменение концентрации реагентов во времени при $k=2$:

1— $[A]/a$, 2— $[B]/a$, 3— $[C]/a$

По данным табл. V.2 построим график - номограмму (рис. V.3). Анализ кривой 3 показывает, что она имеет точку перегиба в момент времени, соответствующий максимуму на кривой 2. В этот момент скорость образования конечного продукта наибольшая (скорость определяется наклоном касательной к кривой 3). Время, соответствующее точке перегиба и максимуму на кривой 2, можно найти из условий экстремума зависимости концентрации вещества B от времени (V.39)

$$\left[\frac{d[B]}{dt} \right]_{t=t_{\max}} = \frac{k_1 a}{k_2 - k_1} (k_2 e^{-k_2 t_{\max}} - k_1 e^{-k_1 t_{\max}}) = 0.$$

Отсюда

$$t_{\max} = \frac{\ln \frac{k_2}{k_1}}{k_2 - k_1} = \frac{\ln k}{k_1 (k - 1)}. \quad (\text{V.47})$$

Подставив выражение (V.47) в уравнение (V.39), получим

$$[B]_{\max} = \frac{a}{k-1} \left(k^{\frac{1}{k-1}} - k^{\frac{k}{k-1}} \right). \quad (\text{V.48})$$

Видно, что максимальная концентрация промежуточного вещества B определяется начальной концентрацией исходного вещества A и отношением констант скоростей. В нашем примере при $k=2$ из уравнения (V.47) имеем

$$t_{\max} = \frac{\ln 2}{k_1} = \tau, \quad \frac{t_{\max}}{\tau} = 1.$$

Относительная максимальная концентрация $[B]_{\max}/a$ в этом случае

$$\frac{[B]_{\max}}{a} = 2^{-1} - 2^{-2} = 0,25.$$

Из анализа уравнения (V.48) следует, что для увеличения $[B]_{\max}$ (часто на практике таким образом необходимо вести процесс) необходимо уменьшать k . Зависимость $[B]_{\max}$ от отношения констант скоростей k можно рассчитать по уравнению (V.48) (табл. V.3).

Таблица V.3

Влияние величины k на максимальную концентрацию вещества B

k	0,5	2	3	4	10
$[B]_{\max}/a$	0,500	0,250	0,192	0,157	0,077

Если $k_2 \gg k_1$, то $[B]_{\max}$ очень мала, в этом случае скорость всего процесса будет определяться скоростью первой стадии. Если $k_2 \ll k_1$, то скорость будет определяться второй стадией. Первая стадия идёт быстро, и через короткий промежуток времени после начала реакции концентрация вещества B становится большой.

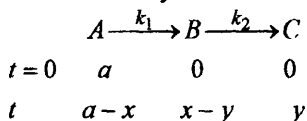
16.4. Метод квазистационарных концентраций

Многие сложные химические взаимодействия являются совокупностью параллельных и последовательных реакций. Строгое математическое описание кинетики таких процессов часто заменяют приближёнными расчётами по методу квазистационарных концентраций, предложенному Боденштейном. В основе метода лежит допущение, что при установившемся (стационарном) процессе концентрации промежуточных веществ постоянны.

В общем виде это можно проиллюстрировать на примере рассмотренных ранее последовательных реакций $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$. В этом случае следует ожидать, что метод квазистационарных концентраций должен дать хорошие результаты, когда $k_2 \gg k_1$ и, следовательно, мала не только

концентрация промежуточного вещества B , но близка к нулю и скорость изменения этой концентрации.

Применим метод стационарных концентраций к описанию кинетики такого процесса. Используя знакомые нам обозначения



и допущение метода, запишем

$$\frac{d[B]}{dt} = \frac{d(x - y)}{dt} = 0, \quad \frac{dx}{dt} = \frac{dy}{dt}.$$

Это соответствует равенству скоростей разложения исходного вещества A и образования продукта C

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a - x), \quad (V.49)$$

$$\frac{dy}{dt} = k_2(x - y), \quad (V.50)$$

$$k_1(a - x) = k_2(x - y).$$

Отсюда для концентрации промежуточного вещества получаем

$$[B] = x - y = \frac{k_1}{k_2}(a - x). \quad (V.51)$$

Концентрация исходного вещества $(a - x)$ находится интегрированием уравнения (V.49)

$$a - x = ae^{-k_1 t}. \quad (V.52)$$

Подстановка формулы (V.52) в уравнение (V.51) даёт для концентрации промежуточного вещества

$$[B] = x - y = a \frac{k_1}{k_2} e^{-k_1 t} \quad (V.53)$$

или для относительной концентрации

$$\frac{[B]}{a} = \frac{k_1}{k_2} e^{-k_1 t} \quad (V.54)$$

Из выражения (V.53)

$$y = x - a \frac{k_1}{k_2} e^{-k_1 t}.$$

Подставляя в последнюю формулу величину x из уравнения (V.52), получим для концентрации продукта

$$[C] = y = a \left(1 - \frac{k_1 + k_2}{k_2} e^{-k_1 t} \right)$$

$$\frac{[C]}{a} = 1 - \frac{k_1 + k_2}{k_2} e^{-k_1 t}. \quad (\text{V.55})$$

Сделав уже известную нам замену $e^{-k_1 t}$ на $2^{-t/\tau}$ (уравнение V.40) и обозначив $k = k_2/k_1$, запишем выражения (V.54) и (V.55) в виде

$$\frac{[B]}{a} = \frac{2^{-t/\tau}}{k}, \quad (\text{V.56})$$

$$\frac{[C]}{a} = 1 - \frac{1+k}{k} 2^{-t/\tau}. \quad (\text{V.57})$$

Полученные методом квазистационарных концентраций уравнения (V.56) и (V.57) отличаются от точных формул (V.43) и (V.44), выведенных ранее для тех же последовательных реакций с учётом изменения со временем концентрации промежуточного вещества.

В табл. V.4 и на рис. V.4 представлены результаты расчётов концентраций промежуточного вещества и продукта по уравнениям строгого кинетического описания последовательных реакций (V.43) и (V.44) и по уравнениям метода квазистационарных концентраций (V.56) и (V.57).

Анализ полученных данных показывает, что метод квазистационарных концентраций даёт неверные результаты в начальные моменты времени, когда изменение концентрации промежуточного продукта значительно и его нельзя приравнять нулю. Промежуток времени,

когда применение метода неправомерно, сокращается с ростом k - отношения констант скорости распада и образования промежуточного вещества. При больших значениях k мала не только концентрация $[B]$, но весь

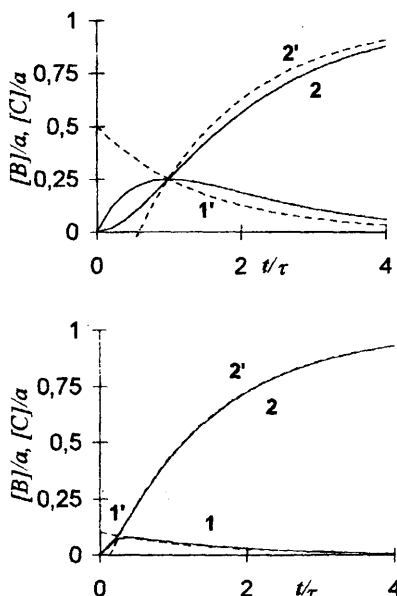


Рис. V.4. Сравнение точного и приближённого расчётов кинетики последовательных реакций:

а) $k=2$; б) $k=10$;

1, 2 - $\frac{[B]}{a}$, $\frac{[C]}{a}$ - расчёт по точным уравнениям (V.43), (V.44);

1', 2' - расчёт по уравнениям (V.56) и (V.57)

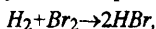
ма незначительно и изменение её и метод квазистационарных концентраций даёт практически верные результаты (рис. V.4, б).

Таблица V.4

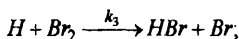
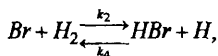
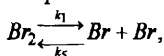
Изменения концентраций веществ В и С со временем при разных k , вычисленные по уравнениям (V.43) и (V.44) - $[B]/a$ и $[C]/a$ и по уравнениям (V.65) и (V.66) - $[B]'/a$ и $[C]'/a$

k	$[i]/a$	t/τ					
		0	0,5	1	2	3	4
2	$[B]/a$	0	0,207	0,250	0,188	0,109	0,058
	$[B]'/a$	0,500	0,353	0,250	0,125	0,062	0,031
	$[C]/a$	0	0,086	0,250	0,562	0,766	0,879
	$[C]'/a$	-0,500	-0,061	0,250	0,625	0,812	0,906
10	$[B]/a$	0	0,075	0,055	0,028	0,014	0,007
	$[B]'/a$	0,100	0,071	0,050	0,025	0,013	0,006
	$[C]/a$	0	0,220	0,444	0,722	0,861	0,930
	$[C]'/a$	-0,100	0,222	0,450	0,725	0,862	0,931

Пример 6. Используя метод квазистационарных концентраций, проанализировать кинетику сложной реакции синтеза бромистого водорода



для которой экспериментально установлен механизм:



и установлено следующее кинетическое уравнение:

$$\frac{d[HBr]}{dt} = \frac{k[H_2]\sqrt{[Br_2]}}{1 + m \frac{[HBr]}{[Br_2]}}. \quad (V.58)$$

Как видно, синтез бромистого водорода представляет совокупность трех последовательных реакций, в результате которых образуются промежуточные вещества - атомарные бром и водород. Константы скоростей этих реакций k_1 , k_2 и k_3 . Кроме того, две из этих реакций являются обратимыми и константы скоростей обратных реакций k_4 и k_5 .

Запишем скорости изменения концентраций продукта и промежуточных веществ:

$$\frac{d[HBr]}{dt} = k_2[Br][H_2] + k_3[H][Br_2] - k_4[H][HBr], \quad (V.59)$$

$$\frac{d[H]}{dt} = k_2[Br][H_2] - k_3[H][Br_2] - k_4[H][HBr], \quad (V.60)$$

$$\frac{d[Br]}{dt} = k_1[Br_2] - k_2[Br][H_2] + k_3[H][Br_2] + k_4[H][HBr] - k_5[Br]^2. \quad (V.61)$$

В соответствии с принятым допущением для промежуточных реагентов

$$\frac{d[H]}{dt} = 0, \quad \frac{d[Br]}{dt} = 0. \quad (V.62)$$

Тогда из уравнений (V.60) и (V.61) с учётом равенств (V.62) получаем

$$[H] = \frac{k_2[Br][H_2]}{k_3[Br_2] + k_4[HBr]}, \quad (V.63)$$

$$[Br] = \sqrt{\frac{k_1}{k_5}}[Br_2]. \quad (V.64)$$

Подставляя выражение (V.64) в уравнение (V.63), имеем

$$[H] = \frac{k_2 \sqrt{\frac{k_1}{k_5}} [H_2] \sqrt{[Br_2]}}{k_3[Br_2] + k_4[HBr]}. \quad (V.65)$$

Теперь можно подставить стационарные концентрации $[H]$ и $[Br]$ из выражений (V.64) и (V.65) в уравнение (V.59) для скорости образования HBr . Для упрощения преобразований поступим следующим образом. Вычтем из уравнения (V.59) выражение (V.60) с учётом условия (V.62)

$$\frac{d[HBr]}{dt} = 2k_3[H][Br_2].$$

Подставим в эту формулу выражение (V.65)

$$\frac{d[HBr]}{dt} = \frac{2k_2k_3\sqrt{k_1/k_5}[H_2][Br_2]\sqrt{[Br_2]}}{k_3[Br_2] + k_4[HBr]}.$$

После деления числителя и знаменателя на $k_3[Br_2]$ получим уравнение

$$\frac{d[HBr]}{dt} = \frac{2k_2\sqrt{k_1/k_5}[H_2]\sqrt{[Br_2]}}{1 + \frac{k_4[HBr]}{k_3[Br_2]}}, \quad (V.66)$$

которое после введения обозначений

$$2k_2\sqrt{k_1/k_5} = k, \quad \frac{k_4}{k_3} = m$$

принимает вид эмпирического уравнения (V.58).

Рассмотренный пример иллюстрирует применимость метода квазистационарных концентраций к описанию кинетики реакции синтеза HBr , что объясняется высокой реакционной активностью атомарных водорода и брома. По этой причине малы не только их концентрации, но и производные концентрации H и Br по времени мало отличаются от нуля, что и соответствует допущению о неизменности во времени концентраций промежуточных веществ.

17. ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ РЕАКЦИИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

За редким исключением скорость химической реакции весьма сильно зависит от температуры: константа скорости увеличивается с ростом температуры. Существуют два соотношения для определения зависимости скорости реакции от температуры.

Согласно правилу Вант - Гоффа при повышении температуры на 10° скорость реакции увеличивается в одно и тоже число раз:

$$\frac{k_{T+10}}{k_T} = \gamma, \quad \frac{k_{T+20}}{k_{T+10}} = \gamma \text{ и т. д.,}$$

$$\frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}, \quad \frac{k_{T+\Delta T}}{k_T} = \gamma^{\frac{\Delta T}{10}}, \quad (\text{V.67})$$

где k - константы скорости при разных температурах; γ - температурный коэффициент скорости или константы скорости. Для разных реакций γ - величина разная и для умеренных температур $\gamma=2...4$.

Это правило приближённое. В действительности γ изменяется с температурой. С повышением температуры коэффициент γ уменьшается, поэтому его можно считать постоянным в узком температурном интервале.

Пример 7. В некоторой реакции первого порядка вещество разлагается на 30% за 35 минут при 25°C и за 15 минут при 40°C . Считая справедливым правило Вант-Гоффа, вычислить температурный коэффициент.

Согласно уравнению (V.67) имеем

$$\frac{k_{313}}{k_{298}} = \gamma^{\frac{313-298}{10}} = \gamma^{1,5}.$$

Константы скорости вычисляем по уравнению (V.3)

$$k_{313} = \frac{1}{15} \ln \frac{c_0}{0,7c_0} = \frac{\ln 1,429}{15} = 0,0238 \text{ мин}^{-1}; \quad k_{298} = \frac{\ln 1,429}{35} = 0,0102 \text{ мин}^{-1}.$$

Тогда получим
$$\gamma = \sqrt[3]{\left(\frac{k_{313}}{k_{298}}\right)^2} = \sqrt[3]{\left(\frac{2,38}{1,02}\right)^2} = \sqrt[3]{5,444} = 1,76.$$

С. Аррениус показал, что зависимость константы скорости реакции от температуры может быть выражена уравнением

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E}{RT^2}, \quad (\text{V.68})$$

где E - энергия активации реакции (смысл её будет раскрыт ниже). Приняв, что E не зависит от температуры, и проинтегрировав уравнение (V.68), имеем

$$\ln k = -\frac{E}{RT} + \text{const}, \quad (\text{V.69})$$

после потенцирования получим выражение

$$k = k'e^{-\frac{E}{RT}}, \quad (\text{V.70})$$

которое отражает сильную (экспоненциальную) зависимость константы скорости от температуры. Энергия активации положительна, из уравнений (V.68)-(V.70) следует вывод о возрастании константы скорости с температурой.

Уравнение Аррениуса (V.69) представляет линейную зависимость в переменных $\ln k - \frac{1}{T}$, поэтому удобно экспериментальные данные по влиянию температуры на скорость реакции представлять графически прямой в этих координатах (рис. V.5). По углу наклона этой прямой определяется энергия активации

$$E = -R \cdot \operatorname{tg} \alpha.$$

Для оценки энергии активации по результатам двух опытов используется выражение, получающееся интегрированием уравнения (V.68) в пределах $k_1 - k_2$ и $T_1 - T_2$:

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E(T_2 - T_1)}{RT_1 T_2}. \quad (\text{V.71})$$

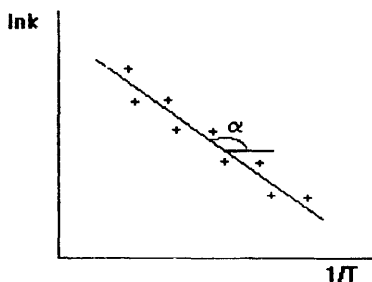


Рис. V.5. Зависимость скорости реакции от температуры

С помощью последнего уравнения можно определить зависимость коэффициента Вант-Гоффа от температуры. Подставляя

$$\gamma = \frac{k_{T+10}}{k_T}$$

и соответствующие температуры в уравнение (V.71), получим

$$\ln \frac{k_{T+10}}{k_T} = \ln \gamma = \frac{E}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T+10} \right) = \frac{10E}{RT(T+10)}.$$

Пример 8. Период полураспада вещества по реакции первого порядка при $T_1=80^\circ\text{C}$ $\tau_1=95$ мин., а при $T_2=200^\circ\text{C}$ $\tau_2=4$ мин. Вычислить энергию активации и температуру T_3 , при которой время половины реакции $\tau_3=20$ мин.

С учетом уравнений (V.7) и (V.71)

$$\frac{k_2}{k_1} = \frac{\tau_1}{\tau_2}, \quad \ln \frac{\tau_1}{\tau_2} = \frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right);$$

$$\frac{k_3}{k_1} = \frac{\tau_1}{\tau_3}, \quad \ln \frac{\tau_1}{\tau_3} = \frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_3} \right).$$

По первому из этих уравнений рассчитываем энергию активации

$$E = \frac{RT_1 T_2}{(T_2 - T_1)} \ln \frac{\tau_1}{\tau_2} = \frac{8,314 \times 353 \times 473}{473 - 353} \ln \frac{95}{4} = 36645 \text{ Дж/моль.}$$

Тогда

$$\frac{1}{T_3} = \frac{1}{T_1} - \frac{R}{E} \ln \frac{\tau_1}{\tau_3} = \frac{1}{353} - \frac{8,314}{36645} \ln \frac{95}{20} = 2,479 \cdot 10^{-3};$$

$$T_3 = \frac{1}{2,479 \cdot 10^{-3}} = 403 \text{ K} = 130^\circ\text{C}.$$

Пример 9. Экспериментальные результаты по определению константы скорости реакции при разных температурах представлены в таблице.

T, K	280	290	310	320	340
$k \cdot 10^2, \text{мин}^{-1}$	0,497	4,450	201	3085	72780
$\frac{1}{T} \cdot 10^3$	3,571	3,448	3,226	3,125	2,941
$\ln k$	-5,304	-3,112	+0,698	+3,429	+6,590

Найти энергию активации, уравнение зависимости константы скорости от температуры и вычислить время половины реакции при 300 K.

В уравнении зависимости константы скорости от температуры (V.70)

$$k = k_0 e^{\frac{E}{RT}}$$

необходимо найти энергию активации E и предэкспоненциальный множитель k_0 . После логарифмирования получим линейную зависимость

$$\ln k = -\frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T} + \ln k_0,$$

которой хорошо соответствуют экспериментальные данные на рис. V. 6. Для определения углового коэффициента прямой используем координаты любых двух точек, лежащих на прямой (например, двух крайних точек a и b):

$$-\frac{E}{R} = \frac{6,590 - (-5,304)}{(2,941 - 3,571) \cdot 10^{-3}} = -18879;$$

$$E = 18879 \times 8,314 = 156960 \text{ Дж/моль.}$$

Для определения предэкспоненциального множителя необходимо использовать координату любой точки:

$$\text{т. а } \ln k_0 = \ln k + \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T} = 6,590 + 18879 \times 2,941 \cdot 10^{-3} = 62,113; \quad k_0 = 9,448 \cdot 10^{26};$$

$$\text{т. б } \ln k_0 = -5,304 + 18879 \times 3,571 \cdot 10^{-3} = 62,113; \quad k_0 = 9,448 \cdot 10^{26}.$$

Таким образом, зависимость константы скорости от температуры описывается уравнением

$$k = 9,448 \cdot 10^{26} e^{\frac{18879}{T}}$$

При 300 K константа скорости

$$k = 9,448 \cdot 10^{26} e^{\frac{18879}{300}} = 0,442 \text{ мин}^{-1},$$

а время половины реакции

$$\tau = \frac{\ln 2}{k} = 1,57 \text{ мин.}$$

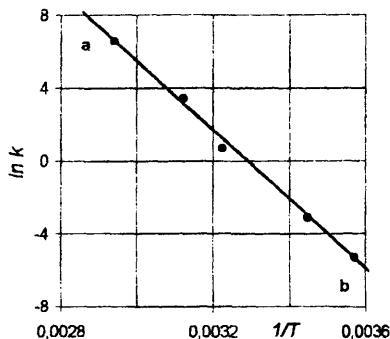


Рис. V.6. Определение постоянных уравнения Аррениуса

18. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ

18.1. Теория активных столкновений

Бимолекулярные газовые реакции. Если образование продукта в бимолекулярной газовой реакции считать результатом столкновения двух частиц, то экспериментально наблюдаемую скорость реакции следует сопоставлять с числом столкновений частиц. Согласно кинетической теории газов число столкновений разнородных частиц в объёме 1 см^3 за 1 с

$$z_{12} = \pi \left(\frac{d_1 + d_2}{2} \right)^2 \sqrt{(\bar{u}_1)^2 + (\bar{u}_2)^2} N_1 N_2, \quad (\text{V.72})$$

если d_1 и d_2 - диаметры молекул первого и второго сорта, см ; \bar{u}_1 и \bar{u}_2 - средние арифметические скорости молекул, см/с ; N_1 и N_2 - числа молекул в 1 см^3 . Средняя арифметическая скорость

$$\bar{u} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}, \quad (\text{V.73})$$

где M - молекулярная масса, г/моль ; R - газовая постоянная, $\text{эрг/(моль} \cdot \text{К)}$; T - температура, К . Используя средний диаметр молекул $\bar{d} = \frac{d_1 + d_2}{2}$, уравнение (V.72) с учётом формулы (V.73) можно записать

$$z_{12} = 2\sqrt{2}\pi(\bar{d})^2 \sqrt{RT \frac{M_1 + M_2}{M_1 M_2}} N_1 N_2. \quad (\text{V.74})$$

Для сопоставления скорости химической реакции, имеющей размерность $\left[\frac{\text{моль}}{\text{л} \cdot \text{с}} \right]$, с числом столкновений определим последнее в тех же единицах

$$z'_{12} = z_{12} \frac{1000}{6,023 \cdot 10^{23}}. \quad (\text{V.75})$$

Выразим, кроме того, числа молекул N_1 и N_2 в 1 см^3 через молярные концентрации c_1 и c_2 :

$$N_1 = \frac{6,023 \cdot 10^{23}}{1000} c_1, \quad N_2 = \frac{6,023 \cdot 10^{23}}{1000} c_2. \quad (\text{V.76})$$

Подставив в уравнение (V.75) значения z_{12} , N_1 и N_2 из выражений (V.74) и (V.76), получим

$$z'_{12} = k' c_1 c_2, \quad (\text{V.77})$$

где

$$k' = 2,76 \cdot 10^{25} (\bar{d})^2 \sqrt{T \frac{M_1 + M_2}{M_1 M_2}} \quad (\text{V.78})$$

не зависит от концентрации и по физическому смыслу эта величина соответствует числу столкновений при концентрациях, равных единице. Уравнение (V.77) показывает, что число столкновений зависит от концентрации так же как и скорость химической реакции второго порядка

$$v = kc_1c_2. \quad (V.79)$$

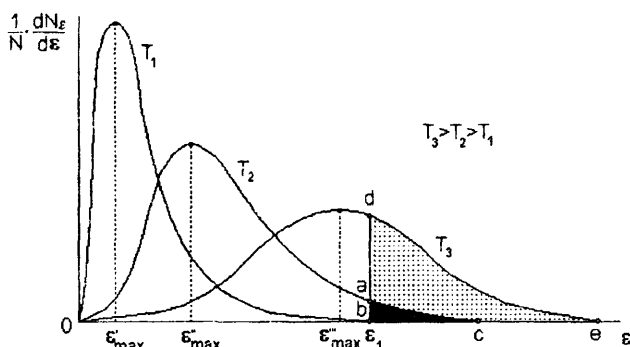


Рис. V.7. Распределение молекул по энергиям поступательного движения

Однако, вычисленная по формуле (V.78) постоянная k значительно, в 10^{17} – 10^{18} раз, более определяемой экспериментально константы скорости k . Упрощенное толкование этого факта Аррениус выполнил на основании базового для молекулярно – кинетической теории газов *распределения Максвелла (Больцмана)*, график которого представлен на рис. V.7. Согласно этому распределению $\frac{1}{N} \cdot \frac{dN_\epsilon}{d\epsilon}$ – относительное число молекул с кинетической энергией ϵ в расчёте на единичный её интервал. определяется кривой с максимумом. Площадь под этой кривой определяется интегралом по всем возможным энергиям

$$\frac{1}{N} \int_0^\infty dN_\epsilon d\epsilon = 1$$

и равна единице. Положение максимума этой кривой ϵ_{\max} определяет наиболее вероятную энергию молекул из возможных от 0 до ∞ . Аррениус предположил, что не каждое столкновение приводит к химической реакции. Вступить в химическое взаимодействие (разрыв старых и возникновение новых химических связей) могут только такие сталкивающиеся молекулы, сумма энергий которых не меньше некоторой, характерной для данной реакции величины

$$\epsilon_1 + \epsilon_2 \geq \epsilon$$

или в расчёте на 1 моль (N_A – число Авогадро)

$$N_A \varepsilon_1 + N_A \varepsilon_2 \geq N_A E, \quad E_1 + E_2 \geq E, \quad (V.80)$$

где E - так называемая энергия активации химической реакции. Как видно из рис. V.7 доля молекул с энергией ε_1 равна

$$\frac{N_{\varepsilon \geq \varepsilon_1}}{N} = \frac{1}{N} \int_{\varepsilon_1}^{\infty} dN_{\varepsilon} d\varepsilon$$

и для температуры T_3 определяется площадью фигуры bde , для температуры T_2 - площадью bac , а для "низкой" температуры T_1 - исчезающе мала.

Столкновения молекул, для которых выполнено условие (V.80), называют активными или эффективными. Число эффективных столкновений

$$z_{эфф} = k' c'_1 c'_2,$$

где c'_1 и c'_2 - концентрации активных молекул, имеющих необходимую для реакции энергию. Согласно распределению Больцмана доли активных частиц

$$\frac{c'_1}{c_1} = e^{-\frac{E_1}{RT}}, \quad \frac{c'_2}{c_2} = e^{-\frac{E_2}{RT}}.$$

Тогда

$$z_{эфф} = k' e^{-\frac{E_1}{RT}} e^{-\frac{E_2}{RT}} c_1 c_2 = k' e^{-\frac{E}{RT}} c_1 c_2. \quad (V.81)$$

Сопоставляя уравнения (V.81) и (V.79) с учётом $z_{эфф} = v$, получим

$$k = k' e^{-\frac{E}{RT}}.$$

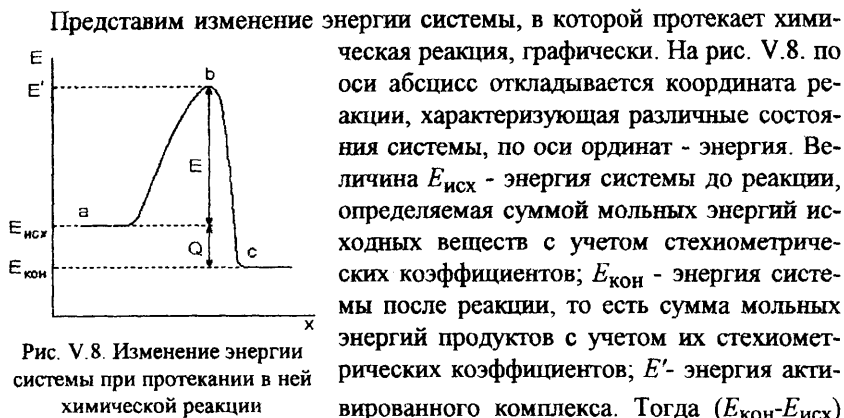
Последнее выражение представляет собой уравнение Аррениуса (V.70).

Энергия активации химической реакции обусловлена необходимостью разрыва связей в реагирующих молекулах, без чего невозможна перегруппировка атомов и образование новых связей. Поэтому энергия активации должна быть соизмерима с энергией связей. Однако оказывается, что не обязателен полный разрыв старых связей. Достаточно бывает лишь такого ослабления их, при котором не исключено образование новых связей.

Рассмотрим реакцию $AB + CD = AC + BD$. При сближении двух молекул с насыщенными связями между ними возникают силы отталкивания, обусловленные взаимодействием электронных оболочек. На преодоление этих сил и необходима в основном энергия активации. Если молекулы имеют достаточную энергию, они подойдут близко друг к другу, произойдет взаимное проникновение электронных оболочек. В результате возникает некоторое переходное состояние, называемое активированным комплексом. В этом активированном комплексе возможна перегруппировка атомов и образование новых связей. Схематично это может быть представлено следующим образом:



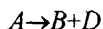
Таким образом, энергия активации необходима для образования активированного комплекса.



есть тепловой эффект реакции (в приведенном примере реакция экзотермическая), а $(E' - E_{исх})$ имеет смысл энергии активации. График наглядно показывает, что для перехода реагирующей системы из исходного состояния в конечное необходимо преодоление некоторого энергетического барьера. Другими словами, частицы должны обладать некоторым запасом энергии, достаточным для образования активированного комплекса.

Величины энергий активации реакций между валентнонасыщенными молекулами достаточно велики (120-170 кДж/моль). Если же один реагент является атомом или радикалом, то энергия активации заметно меньше (до 10 кДж/моль). Для реакций между атомами энергия активации близка к нулю, этим и объясняется высокая химическая активность атомов и радикалов с ненасыщенными валентностями.

Мономолекулярные реакции. Мономолекулярные реакции распада сложных газовых молекул на более простые

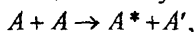


характеризуются значительными энергиями активации и скорость их существенно зависит от температуры. Характерной особенностью мономолекулярных газовых реакций является существование некоторого давления, выше которого реакция имеет первый порядок, а ниже - второй.

Согласно теории активных столкновений распадаться может лишь такая сложная молекула, которая обладает достаточным запасом энергии. Причиной активации молекулы по-прежнему служит столкновение частиц,

в результате которого способная к распаду молекула может получить дополнительную энергию. В бимолекулярных реакциях обычно сразу же за активацией следует реакция. В мономолекулярных - акт активации и собственно реакция разделены во времени. Активированная молекула распадается не сразу. Происходит перераспределение энергии по связям, и требуется какое-то время, в течение которого энергия сконцентрируется на той связи, по которой идет распад молекулы. В течение этого времени молекула может и дезактивироваться в результате столкновения с другой частицей, которой она передаст энергию. Таким образом, различают три стадии процесса распада.

1. Активация молекул

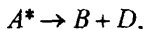


где A^* - молекула, получившая в результате столкновения дополнительную энергию и называемая активной, находящейся в возбужденном состоянии. Скорость активации

$$v_1 = k_1 c^2,$$

где k_1 - константа скорости активации, причем $k_1 = k_1^0 e^{-E/RT}$; c - концентрация вещества A .

2. Собственно химическая реакция

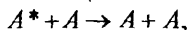


протекающая со скоростью

$$v_2 = k_2 c^*,$$

где k_2 - константа скорости; c^* - концентрация активных частиц A^* .

3. Дезактивация



скорость которой

$$v_3 = k_3 c c^*.$$

В стационарном состоянии скорость активации равна суммарной скорости исчезновения активированных частиц

$$k_1 c^2 = k_2 c^* + k_3 c c^*.$$

Отсюда концентрация активных частиц

$$c^* = \frac{k_1 c^2}{k_2 + k_3 c}.$$

С учетом последнего уравнения скорость химической реакции

$$v_{\text{х.р.}} = v_2 = \frac{k_1 k_2 c^2}{k_2 + k_3 c}. \quad (\text{V.82})$$

При достаточно больших концентрациях (давлениях) исходного вещества $k_3 c \gg k_2$ и

$$v_{\text{х.р.}} \cong \frac{k_1 k_2}{k_3} c = kc, \quad (\text{V.83})$$

поэтому распад является реакцией первого порядка. При малых концентрациях $k_3 c \ll k_2$ и

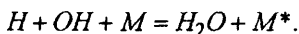
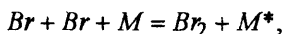
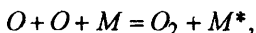
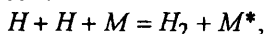
$$v_{\text{х.р.}} \cong k_1 c^2, \quad (\text{V.84})$$

то есть распад является реакцией второго порядка. В этом случае скорость химической реакции определяется скоростью активации v_1 . При промежуточных концентрациях, когда $k_3 c$ и k_2 соизмеримы, порядок реакции дробный, в пределах от 1 до 2.

Кинетические закономерности (V.82)-(V.84) объясняются следующим образом. При высоких концентрациях (давлениях) активация в результате бимолекулярных столкновений протекает значительно быстрее, чем химическая реакция. Поэтому скорость процесса в целом лимитируется скоростью химической реакции, реакции первого порядка. При уменьшении концентрации (давления) скорость активации уменьшается быстрее, чем скорость собственно реакции. При малых концентрациях наиболее медленной, лимитирующей стадией оказывается активация, поэтому процесс является реакцией второго порядка.

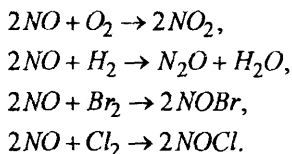
Тримолекулярные реакции. Существуют два отличающихся кинетикой вида тримолекулярных реакций: *реакции рекомбинации* валентнонасыщенных частиц при участии третьей частицы и *реакции взаимодействия* насыщенных молекул.

В реакциях рекомбинации участвуют активные частицы - атомы или радикалы с ненасыщенными валентностями, обладающие большей энергией. Третья частица хотя и принимает непосредственное участие в химическом акте, но она не испытывает химических превращений и концентрация таких частиц не изменяется. Поэтому химический акт фактически оказывается бимолекулярным. Третья же частица выполняет роль приемника избыточной энергии от образовавшейся молекулы. Так протекают, например, такие процессы:



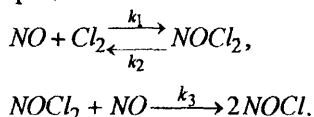
Третьей частицей M может быть молекула инертного газа, например, Ar , Kr , Xe .

Тримолекулярное взаимодействие валентнонасыщенных молекул встречается крайне редко, известны всего четыре реакции между монооксидом азота и кислородом, водородом, бромом и хлором:



Характерной особенностью этих реакций является уменьшение их скорости с температурой, что противоречит как правилу Вант-Гоффа, так и уравнению Аррениуса. Объяснение этого факта возможно на основе анализа механизма тримолекулярных реакций.

Например, образование хлористого нитрозила $NOCl$ является двухстадийным процессом



Первая стадия является обратимой реакцией, то есть $k_1 / k_2 = K$ - константа равновесия реакции, протекающей к тому же в условиях практически равновесных, когда концентрации реагирующих веществ близки к равновесным. Поэтому

$$\frac{d[NOCl_2]}{dt} = k_1[NO][Cl_2] - k_2[NOCl_2] = 0.$$

Отсюда

$$[NOCl_2] = K[NO][Cl_2].$$

Вторая стадия протекает медленно и определяет скорость процесса в целом, поэтому скорость образования продукта

$$\frac{d[NOCl]}{dt} = k_3[NOCl_2][NO] = k_3K[NO]^2[Cl_2]. \quad (V.85)$$

Уравнение (V.85) соответствует реакции третьего порядка. Равновесие первой стадии и определяет необычную зависимость скорости реакции в целом от температуры. Действительно, с ростом температуры равновесие первой экзотермической стадии смещается влево. Происходит уменьшение и концентрации $NOCl_2$ и константы равновесия K . Следовательно, в соответствии с уравнением (V.85) скорость процесса должна также уменьшаться с ростом температуры, что и подтверждается экспериментом.

18.2. Теория переходного состояния (активированного комплекса)

Теория активных столкновений, базирующаяся на молекулярно-кинетической теории, успешно решает многие проблемы химической кинетики газовых реакций, однако часто она оказывается недостаточной, приближенной. Кроме того, эту теорию трудно обосновать физически применительно к гетерогенным реакциям и совершенно невозможно к реакциям,

в которых реагирующие вещества находятся в конденсированном состоянии.

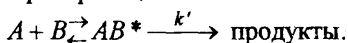
Для устранения противоречий теории активных столкновений с опытными данными для газовых реакций был введен эмпирический коэффициент p , получивший название *стерического коэффициента*. Основное уравнение теории в этом случае имеет вид:

$$k = pk'e^{-E/RT}. \quad (V.86)$$

Этот поправочный коэффициент p получил следующее физическое толкование. Для протекания реакции недостаточно, чтобы сталкивающиеся молекулы обладали необходимым запасом энергии. Важно также, чтобы в момент столкновения молекулы были ориентированы относительно друг друга наиболее благоприятным образом. Поэтому фактор p можно рассматривать как долю столкновений "энергичных" молекул, при которых имеет место нужная ориентация. Величина коэффициента p может принимать значения в очень широком интервале — от 1 до 10^{-9} . Значения $p \ll 1$ характерны для реакций между сложными молекулами и реакций в растворах. Для реакций с участием простых молекул величина p близка к единице.

Дальнейшим развитием теоретического описания зависимости скорости реакции от температуры является теория *переходного состояния* (активированного комплекса), называемая также *теорией абсолютных скоростей* химических реакций. Она возникла в 1935 г., развита в работах Эйринга и Поляни и базируется на законах квантовой механики. Согласно этой теории всякий элементарный химический акт протекает через переходное состояние. Переходным называют состояние реагирующей системы (частиц в момент столкновения), при котором изменения в распределении электронов вокруг ядер приводят к разрыву отдельных старых связей и возникновению новых. При этом предполагается, что исходные вещества находятся в равновесии с активированным комплексом. (Схематично это предположение теории активированного комплекса на примере газовой реакции было уже представлено в разделе 18.1.) Затем комплекс распадается, и образуются продукты реакции.

Рассмотрим реакцию



Скорость такой реакции определяется скоростью наиболее медленной стадии распада активированного комплекса AB^* . Поэтому

$$v = k'c_{AB^*},$$

где k' — константа скорости распада; c_{AB^*} — концентрация активированного комплекса. Концентрацию c_{AB^*} можно найти из выражения для константы равновесия реакции образования комплекса

$$K^* = \frac{c_{AB^*}}{c_A c_B}.$$

Тогда

$$v = k' K^* c_A c_B.$$

Константа равновесия K^* связана со стандартным изменением энергии Гиббса известным соотношением

$$\Delta G_T^{0*} = -RT \ln K^*,$$

причем

$$\Delta G^{0*} = \Delta H^{0*} - T\Delta S^{0*}.$$

Отсюда

$$\ln K^* = -\frac{\Delta G^{0*}}{RT} = -\frac{\Delta H^{0*}}{RT} + \frac{\Delta S^{0*}}{R}, \quad K^* = e^{-\Delta H^{0*}/RT} e^{\Delta S^{0*}/R}.$$

Тогда для скорости реакции получим следующее выражение:

$$v = k' e^{-\Delta H^{0*}/RT} e^{\Delta S^{0*}/R} c_A c_B.$$

Сопоставление полученного соотношения с кинетическим уравнением $v = k c_A c_B$ показывает, что константа скорости реакции образования активированного комплекса

$$k = k' e^{-\Delta H^{0*}/RT} e^{\Delta S^{0*}/R}. \quad (\text{V.87})$$

Здесь ΔH^{0*} и ΔS^{0*} — стандартные энтальпия и энтропия активации соответственно.

Это основное уравнение теории переходного состояния. Оно показывает, что стерическому коэффициенту p в уравнении (V.86) можно придать вполне определенный смысл. Если учесть приблизительное равенство энергии активации E и энтальпии активации ΔH , то из сравнения уравнений (V.86) и (V.87) следует

$$p = e^{\Delta S^{0*}/R}.$$

Тот факт, что скорость реакции определяется не энтальпией активации, а изменением энергии Гиббса при переходе системы в состояние активированного комплекса, позволяет сделать важный вывод. Если для какой-то реакции переход в это состояние сопровождается большим положительным изменением энтропии, то даже при большой энергии активации, эта реакция будет протекать с большой скоростью. И наоборот, реакция, сопровождающаяся уменьшением энтропии при активации, даже при малых значениях энергии активации, должна идти медленно. Таким образом, стерический коэффициент имеет энтропийный смысл, а его величину можно связать со степенью упорядочения структуры активированного комплекса.

19. ЦЕПНЫЕ РЕАКЦИИ

19.1. Общие понятия и представления

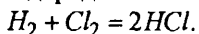
Некоторые химические реакции (*термоядерные, фотохимические, реакции полимеризации, горение газов*) протекают при участии в элементарных стадиях *активных частиц*. Активными частицами являются *свободные атомы и радикалы с ненасыщенными связями*. Эти частицы легко вступают во взаимодействие с неактивными молекулами, при этом образуются не только продукты реакции, но и новые активные частицы, которые вновь вступают в реакцию. *Последовательность повторяющихся элементарных реакций с участием радикалов, атомов или ионов называется цепной реакцией*. Образование активных частиц в начале реакции требует большой затраты энергии. Однако в дальнейшем, благодаря легкости реагирования активных частиц с неактивными, в процесс может включаться всё большее число реагентов, и скорость цепной реакции возрастает.

Цепные реакции характеризуются некоторыми отличительными от других реакций особенностями. Это прежде всего чувствительность цепных реакций к присутствию небольших количеств (даже следам) примесей. Примеси могут существенно ускорять или замедлять реакцию. Например, газовые реакции синтеза HCl и HBr ускоряются в присутствии паров щелочных металлов. Монооксид углерода в отсутствии паров воды или других водородсодержащих молекул не воспламеняется. Обнаруживается существенное влияние на скорость цепной реакции при определенных условиях инертных газов. Во-вторых, скорость цепной реакции существенно зависит от геометрической формы и размеров реактора, где она протекает. И наконец, цепные реакции горения характеризуются наличием пределов воспламенения - предельных давлений, ниже или выше которых воспламенение не происходит.

Основы теории цепных реакций развиты в работах *М.Боденштейна, Н.Н.Семенова и С.Н. Хиншелвуда*. Различают реакции с *неразветвляющимися* и *разветвляющимися* цепями.

19.2. Реакции с неразветвляющимися цепями

В таких реакциях активная частица, вступая в реакцию, вызывает образование одной новой активной частицы. Схематично протекание бимолекулярной цепной реакции с неразветвляющейся цепью представлено на рис. V.9. В качестве примера рассмотрим газовую реакцию образования хлористого водорода

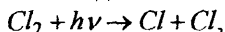


Экспериментально установлено, что эта реакция включает следующие элементарные стадии.

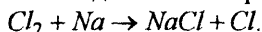
1. Образование активных частиц. Зарождение активных частиц (в рассматриваемом примере атомарного хлора) может происходить в результате разных по природе процессов. Например, при термической диссоциации



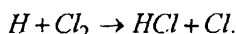
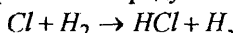
при облучении исходной газовой смеси (фотохимическая реакция)



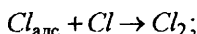
в результате взаимодействия с парами натрия



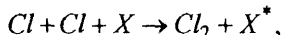
2. Образование продукта и развитие цепей



3. Реакции обрыва цепей. Исчезновение активных частиц может происходить в результате адсорбции активных частиц на стенках реактора и протекание затем реакции рекомбинации



в результате тройных столкновений



где X и X^* – молекула нейтральной частицы в неактивной форме и в возбужденном состоянии; или за счет химического взаимодействия активной частицы с *ингибитором* (замедлителем реакции) с образованием малоактивных молекул

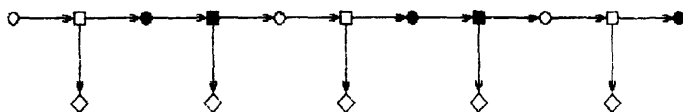
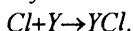


Рис. V.9. Схема цепной реакции с неразветвляющейся цепью:

● - активные частицы; □ - молекулы исходных веществ; ◇ - молекула продукта

Важной кинетической характеристикой цепных реакций является *длина цепи*. *Длиной цепи* (числом звеньев) называется число элементарных химических актов, приходящихся в среднем на каждую активную частицу и приводящих к образованию продукта. Длина цепи определяется соотношением скоростей образования активных центров и их исчезновения. Обозначим α - вероятность того, что активный центр вступает в реакцию разви-

тия цепи. Тогда $\beta = (1 - \alpha)$ – вероятность того, что активный центр войдет в реакцию обрыва цепи. Длина цепи определяется соотношением $v = \alpha / \beta$.

Если $\alpha \approx 1$, $\beta \ll 1$, то $v \approx 1/\beta$ – величина очень большая.

Рассмотрим основы количественной теории цепных реакций. Обозначим: n_0 – число активных частиц, образующихся в единицу времени во всем объеме в результате реакций зарождения; n – число активных частиц к моменту времени t . Считаем n_0 величиной постоянной. Если τ – среднее время жизни активного центра, в течение которого частица либо вступает в реакцию образования нового активного центра, либо гибнет, то число гибнущих в единицу времени частиц составит $\frac{n\beta}{\tau}$. Тогда скорость изменения числа активных частиц

$$\frac{dn}{dt} = n_0 - \frac{n\beta}{\tau}.$$

Разделив переменные $\frac{dn}{n_0 - \frac{n\beta}{\tau}} = dt$, после интегрирования получим

$$-\frac{\tau}{\beta} \ln\left(n_0 - \frac{n\beta}{\tau}\right) = t + const.$$

При $t=0$ число активных центров $n=0$, поэтому

$$const = -\frac{\tau}{\beta} \ln n_0.$$

Тогда

$$\ln \frac{n_0 - \frac{n\beta}{\tau}}{n_0} = -\frac{\beta}{\tau} t, \quad n = \frac{n_0 \tau}{\beta} \left(1 - e^{-(\beta/\tau)t}\right). \quad (V.88)$$

Как видно, со временем число активных центров n возрастает, но при $t \rightarrow \infty$ стремится к максимальному и неизменному для конкретных условий протекания реакции значению

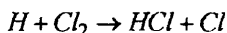
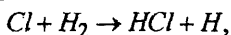
$$n_{ст} = \frac{n_0 \tau}{\beta}.$$

Следовательно, рано или поздно реакция с неразветвляющейся цепью будет протекать в *стационарном состоянии*, характеризующемся соотношением

$$\frac{dn}{dt} = \frac{dn_{ст}}{d\tau} = 0,$$

то есть число возникающих в единицу времени активных частиц равно числу гибнущих в реакциях обрыва цепи. Графически изменение числа активных центров во времени представлено на рис. V.10.

Скорость цепной реакции определяется числом активных центров, вступающих в единицу времени в реакции развития цепи. В нашем примере эти реакции



являются и реакциями образования продукта. Поэтому скорость реакции, определяемая числом молей продукта, образующихся в системе в единицу времени,

$$v = \frac{dn_{HCl}}{dt} = \frac{n\alpha}{\tau} = n_0 \frac{\alpha}{\beta} \left(1 - e^{-\frac{\beta}{\tau}t}\right) = n_0 v \left(1 - e^{-\frac{\beta}{\tau}t}\right). \quad (V.89)$$

Для стационарного режима ($t \rightarrow \infty$) скорость реакции величина постоянная

$$v_{ст} = n_0 v.$$

В рассмотренном случае инициатор активных частиц действует в течении всего времени, обеспечивая возникновение n_0 активных частиц в единицу времени. Если в некоторый момент времени t_1 "убрать" причину зарождения активных частиц ($n_0 = 0$), то

$$\frac{dn}{dt} = -\frac{n\beta}{\tau}, \quad \frac{dn}{n} = -\frac{\beta}{\tau} dt.$$

После интегрирования в пределах от t_1 до t и от n_{t_1} до n получим

$$\ln \frac{n}{n_{t_1}} = -\frac{\beta}{\tau}(t - t_1), \quad n = n_{t_1} e^{-\frac{\beta}{\tau}(t - t_1)}. \quad (V.90)$$

Из уравнения (V. 90) следует, что при $t \rightarrow \infty$ $n \rightarrow 0$. Убыль числа активных центров со временем при $t > t_1$ иллюстрируется на рис. V.11. Такая кривая характерна для фотохимических реакций, когда активные частицы образуются под действием света, после прекращения облучения реагирующей смеси.

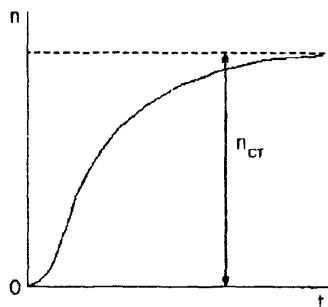


Рис. V.10. Изменение числа активных центров во времени

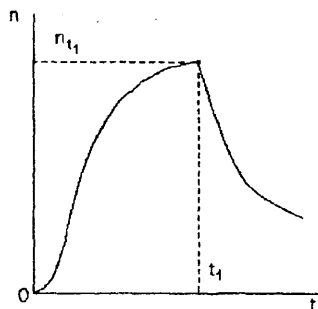
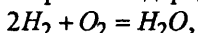


Рис. V.11. Зависимость числа активных центров от времени

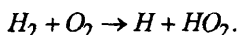
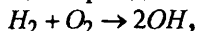
19.3. Реакции с разветвляющимися цепями

В таких реакциях активная частица может вступить в такой элементарный процесс, в результате которого образуются не меньше двух новых активных частиц. В реакциях с разветвляющимися цепями кроме элементарных стадий зарождения, развития и обрыва цепей имеют место стадии разветвления цепей. Примером реакции с разветвляющимися цепями является реакция горения водорода

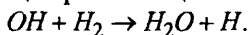


для которой имеет место следующая совокупность элементарных стадий (см. рис. V.12).

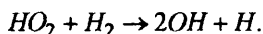
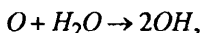
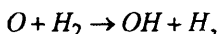
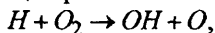
1. Реакции зарождения цепей (возникновение активных центров)



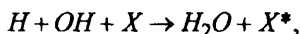
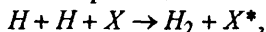
2. Реакции развития цепей



3. Реакции разветвления цепей



4. Реакции обрыва цепей



Для описания кинетики процесса кроме ранее введенных вероятностей α и β используем также вероятность вступления активной частицы в реакцию разветвления цепи δ . Тогда изменение числа активных частиц со временем запишется уравнением

$$\frac{dn}{dt} = n_0 + \frac{n\delta}{\tau} - \frac{n\beta}{\tau} = n_0 - n \frac{\beta - \delta}{\tau}.$$

Разделив переменные, после интегрирования в пределах от $t=0$ до t и $n=0$ до n получим

$$\ln \frac{n_0}{n_0 - n \frac{\beta - \delta}{\tau}} = \frac{\beta - \delta}{\tau} t, \quad n = \frac{n_0 \tau}{\beta - \delta} (1 - e^{-\frac{\beta - \delta}{\tau} t}). \quad (V.91)$$

Из анализа последнего уравнения следуют такие выводы.

1. Если вероятность обрыва цепи больше вероятности разветвления $\beta > \delta$, то при $t \rightarrow \infty$

$$n = n_0 \frac{\tau}{\beta - \delta} = n_{\text{ст}}, \quad (\text{V.92})$$

то есть через некоторое время процесс становится стационарным (кривая 1 на рис. V.13).

2. Если $\beta < \delta$, то число активных центров неограниченно (экспоненциально) возрастает со временем. Это видно после преобразования уравнения (V.91) к виду

$$n = n_0 \frac{\tau}{\delta - \beta} (e^{\frac{\delta - \beta}{\tau} t} - 1). \quad (\text{V.93})$$

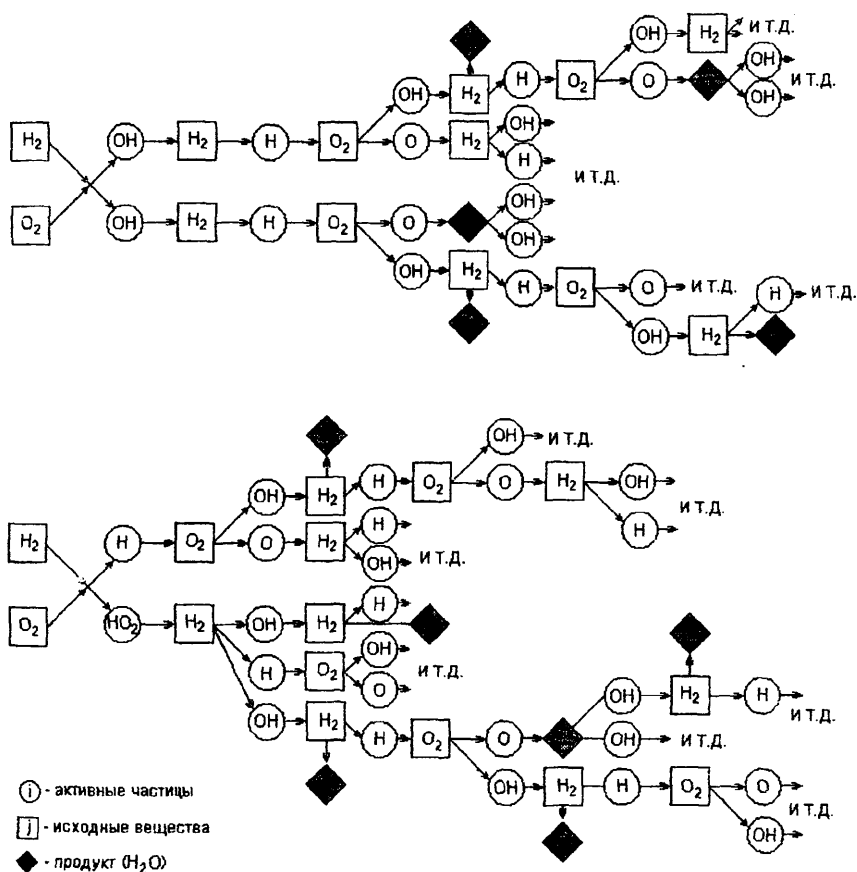


Рис. V.12. Схема разветвления цепей в реакции горения водорода

На рис. V.13 (кривая 2) показан график уравнения (V.93), свидетельствующий об экспоненциальном увеличении числа активных частиц со временем. Такое развитие процесса приводит к очень сильному ускорению реакции и к взрыву. Граница перехода от стационарного течения реакции к взрывному определяется равенством $\beta = \delta$, то есть зависит от условий (параметров) процесса, влияющих на величины β и δ .

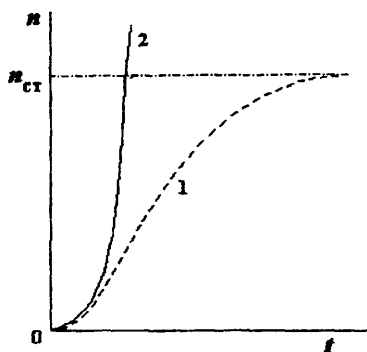


Рис. V.13. Изменение числа активных центров со временем при цепном взрыве

Для цепных реакций горения газов характерно существование для каждой температуры интервала давлений, который определяет так называемую область воспламенения. Графическое представление области воспламенения по экспериментальным данным дано на рис. V.13. При сочетаниях значений давления и температуры, отвечающих области между кривыми 1 и 2 выполняется соотношение $\beta < \delta$, смесь газообразных горючего и окислителя воспламеняется и реакция горения протекает с большой скоростью. При других сочетаниях давления и температуры воспламенения не происходит.

Каждой температуре отвечают два предельных давления воспламенения p_1 и p_2 (рис. V.14). Объяснение их существования возможно только на основании представлений о цепном механизме реакций.

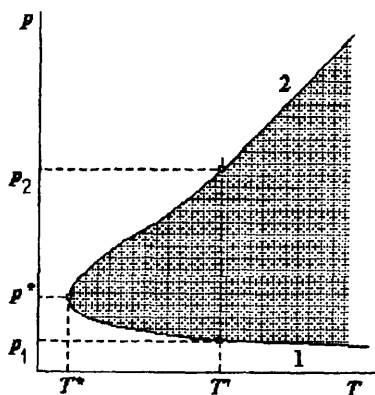


Рис. V.14. Область воспламенения газа

Например, из механизма горения водорода следует, что реакция идет, если число возникающих активных центров в единицу времени превышает число гибнущих центров за счет реакций обрыва. Элементарные стадии горения водорода, в результате которых образуются активные центры, являются бимолекулярными реакциями второго порядка, поэтому их скорости $v_{обр.}$ пропорциональны произведению концентраций реагентов. Так как концентрация компонента газовой смеси линейно зависит от общего давления,

$$v_{обр.} = k_1 p^2. \quad (V.94)$$

Скорость исчезновения активных центров из-за обрыва цепи на стенке (реакция первого порядка) пропорциональна давлению

$$v_{\text{ис.ст.}} = k_2 p. \quad (\text{V.95})$$

Скорости тримолекулярных реакций исчезновения активных центров из-за обрыва цепей в объёме пропорциональны кубу давления

$$v_{\text{ис.об.}} = k_3 p^3. \quad (\text{V.96})$$

Взаимное расположение кривых уравнений V.94-V.96 на графике зависит от величин констант скоростей k_1 , k_2 и k_3 . При определенном соотношении величин этих постоянных взаимное расположение кривых может оказаться таким (см. рис. V.15, а), что условие воспламенения газовой смеси

$$v_{\text{обр.}} > v_{\text{ис.}\Sigma} = v_{\text{ис.ст.}} + v_{\text{ис.об.}}$$

при заданной температуре реализуется не при любом давлении.

1. При $p < p'_1$ скорость образования активных центров меньше суммарной скорости их гибели, поэтому воспламенения быть не может. Решающую роль при этом играет реакция обрыва цепи на стенках реактора

$$v_{\text{ис.ст.}} \gg v_{\text{ис.об.}}, \quad v_{\text{ис.}\Sigma} \approx v_{\text{ис.ст.}} > v_{\text{обр.}}$$

2. При $p > p'_2$ воспламенения не происходит, так как скорость образования активных центров также меньше суммарной скорости их гибели и при этом всё большую роль играет обрыв цепей в объёме

$$v_{\text{ис.ст.}} \leq v_{\text{ис.об.}}, \quad v_{\text{ис.}\Sigma} \approx v_{\text{ис.об.}} > v_{\text{обр.}}$$

3. В интервале давлений от p'_1 до p'_2

$$v_{\text{обр.}} > v_{\text{ис.}\Sigma}$$

и это делает возможным воспламенение газовой смеси и протекание цепной реакции горения с большой скоростью.

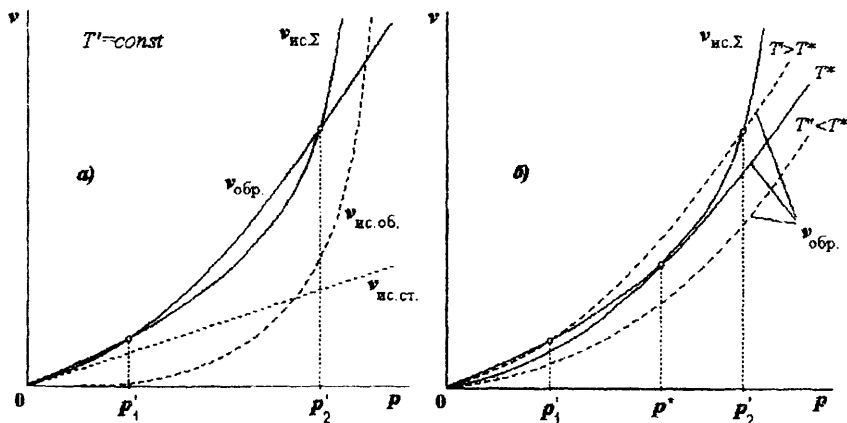


Рис. V.15. Зависимость скоростей элементарных стадий цепной реакции от давления при разных температурах

Поскольку нижний предел воспламенения определяется в основном обрывом на стенках, то величина p_1 должна зависеть от тех факторов, которые оказывают влияние на скорость $v_{\text{исч.ст.}}$. К ним относятся факторы, влияющие на подход активных частиц и последующую адсорбцию их на стенках. Это прежде всего форма реактора и его размеры, материал стенок реактора, а также концентрации инертных примесей, наличие которых меняет условия диффузии активных частиц в газе. При низких давлениях велика длина свободного пробега, активные частицы сравнительно часто достигают стенок сосуда и гибнут на них. Вероятность этого тем больше, чем больше поверхность стенок реактора и меньше его диаметр. Если увеличивать давление, концентрации примесей, то условия диффузии частиц к стенкам ухудшаются, обрывов на стенке будет меньше. При некотором критическом давлении число гибнущих частиц станет меньше числа вновь образующихся и станет возможным воспламенение. Это давление и соответствует нижнему пределу воспламенения p_1 .

Факторы, изменяющие скорость обрыва цепей в объеме, наиболее сильно влияют на верхний предел p_2 . К факторам, изменяющим число тройных столкновений частиц в единицу времени, относятся концентрация нейтральных примесей, размеры и масса инертных частиц. Роль обрыва цепей в объеме возрастает с ростом давления. Поэтому при повышенном давлении, когда число гибнущих активных частиц превышает число образующихся, воспламенение становится невозможным. Это давление и соответствует верхнему пределу воспламенения p_2 .

Температура оказывает наибольшее влияние на скорость бимолекулярных реакций образования активных центров и очень мало влияет на скорость их исчезновения (см. рис. V.15, б). Повышение температуры приводит к смещению вверх кривой $v_{\text{обр.}}$ и, следовательно, расширяет интервал давлений, при которых возможно воспламенение газовой смеси. С понижением температуры p_2 уменьшается, а p_1 увеличивается, поэтому существует такая температура T^* , при которой $p_1 = p_2 = p^*$, а ниже этой температуры газовая смесь не воспламеняется при любом давлении.

VI

Кинетика гетерогенных процессов



20. ОСОБЕННОСТИ КИНЕТИКИ ГЕТЕРОГЕННЫХ ПРОЦЕССОВ

21. МОЛЕКУЛЯРНАЯ ДИФФУЗИЯ

22. ВНЕШНЯЯ МАССОПЕРЕДАЧА

23. ВНУТРЕННЯЯ МАССОПЕРЕДАЧА

20. ОСОБЕННОСТИ КИНЕТИКИ ГЕТЕРОГЕННЫХ

ПРОЦЕССОВ

Гетерогенными называются процессы с участием веществ, находящихся в разных фазах. Важную роль в этих процессах играют свойства границы раздела фаз. Можно привести много примеров гетерогенных процессов в металлургических технологиях: горение твердого топлива, восстановление оксидов газообразными и твердыми восстановителями, процессы растворения и распада пересыщенных твердых растворов, плавления и кристаллизации, испарения и конденсации, распределение веществ между металлом и шлаком и др. Гетерогенный процесс химического взаимодействия является многостадийным, включающим доставку реагирующих веществ в зону реакции (обычно это поверхность раздела фаз), химическую реакцию и отвод продуктов из зоны реакции. *Процессы переноса вещества* называются *массопередачей*. Различают *внутреннюю* и *внешнюю* массопередачу. Термином *внутренняя массопередача* определяют *молекулярную диффузию* в неподвижной среде (как правило в твердой фазе). *Внешняя массопередача* - это перенос вещества в жидкости и газе, который осуществляется и *диффузией*, и *конвекцией*. *Конвекцией* называют перенос вещества потоком газа или жидкости. Самопроизвольная конвекция возникает при наличии градиента температуры и градиента плотности среды, она вызывается и выделением газообразных продуктов. Принудительную конвекцию создают перемешиванием.

Суммарная скорость гетерогенного процесса определяется скоростями отдельных стадий. Совокупность последовательных превращений контролируется (лимитируется) стадией, которая имеет самую малую скорость. Скорость лимитирующей стадии и определяет скорость процесса в целом. Если лимитирующей стадией является массопередача, то говорят, что процесс протекает в *диффузионном режиме*. Когда процесс лимитируется химической реакцией, то считается, что он протекает в *кинетическом режиме*. При сравнимых скоростях диффузии и химического превращения имеет место промежуточный *диффузионно-кинетический* режим гетерогенного процесса. Выявление лимитирующей стадии является основной задачей кинетики гетерогенных процессов. При решении этой задачи определяются факторы, оказывающие наибольшее влияние на скорость лимитирующей стадии, следовательно, определяются и условия проведения реакции с оптимальной скоростью.

Признаки протекания процесса в режиме внешней массопередачи таковы:

- скорость процесса зависит от скорости потока жидкости или газа;
- скорость массопередачи не зависит от пористости твердого тела, участвующего в гетерогенном процессе;
- диффузионное сопротивление не изменяется со временем;
- если процесс прерывается, а затем вновь продолжается в тех же условиях, то его кинетика будет характеризоваться теми же параметрами, что и до перерыва;
- скорость процесса сравнительно слабо зависит от температуры.

Диффузионные процессы характеризуются меньшим значением температурного коэффициента скорости, чем химические реакции и фазовые переходы, поскольку последние характеризуются значительной энергией активации. Температурный коэффициент скорости диффузионного процесса может быть выражен приближенным соотношением

$$\gamma_D = \frac{(k_D)_{T+10}}{(k_D)_T} = 1,1 - 1,4,$$

а для химического процесса

$$\gamma_X = \frac{(k_X)_{T+10}}{(k_X)_T} = 2 - 4.$$

Здесь k_D и k_X - соответственно константы скорости диффузионного и химического процессов.

При лимитировании процесса внутренней массопередачей его протекание характеризуется следующими особенностями:

- скорость процесса не зависит от скорости движения газа или жидкости относительно твердого тела;
- скорость существенно зависит от пористости твердого тела;
- диффузионное сопротивление растет со временем, что объясняется увеличением пути диффузии; если процесс прерывается, а затем вновь продолжается в прежних условиях, то скорость процесса после перерыва больше чем до него.

Наконец, если гетерогенный процесс протекает в кинетическом режиме, когда скорости внешней и внутренней массопередачи достаточно велики, то:

- процесс развивается на всех доступных поверхностях твердого тела и поэтому скорость его зависит от величины зерен твердого реагента и его пористости;
- скорость процесса не зависит от скорости потока газа или жидкости;
- скорость реакции сильно увеличивается с ростом температуры.

21. МОЛЕКУЛЯРНАЯ ДИФФУЗИЯ

Диффузия - это процесс самопроизвольного выравнивания концентрации вещества. Движущей силой диффузии является градиент химического потенциала вещества. Как правило, диффузионный поток направлен из области с повышенной концентрацией диффундирующего вещества в область с пониженной концентрацией, потому что в простых изотермических системах химический потенциал компонента убывает с уменьшением его концентрации. Возможны случаи (многокомпонентные системы с градиентом температуры), когда диффузия осуществляется против концентрационного градиента.

21.1. Количественные закономерности диффузии

Диффузионным потоком называется количество вещества, проходящее через определенное сечение в единицу времени. Количественные закономерности молекулярной диффузии описываются двумя законами Фика.

Согласно *первому закону Фика*, в случае одномерной диффузии вдоль оси x количество вещества dn (моль), диффундирующее за время dt (с) через площадь ω (м^2), пропорционально градиенту концентрации $\frac{dc}{dx}$ (моль / м^4)

$$dn = -D \cdot \omega \cdot \frac{dc}{dx} dt, \quad (\text{VI.1})$$

где D - коэффициент пропорциональности, который называется коэффициентом диффузии. Он равен скорости диффузии через сечение единичной площади при градиенте концентрации, равном единице. Размерность D - $\text{м}^2 / \text{с}$. Знак минус в формуле (VI.1) означает, что вещество диффундирует в направлении уменьшения концентрации вещества, то есть градиент концентрации $\frac{dc}{dx}$ отрицателен. Коэффициент диффузии зависит от природы диффундирующего вещества, природы среды, в которой оно диффундирует, от температуры, а в газовых фазах незначительно от концентрации вещества и давления.

Например, коэффициенты диффузии компонентов газовых смесей имеют величины порядка 10^{-4} - $10^{-5} \text{ м}^2/\text{с}$, в жидких растворах в зависимости от вязкости среды изменяются в пределах $\approx 10^{-7}$ - $10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$, а в твердых телах - это совсем малые величины, меньше $10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$. С повышением температуры коэффициент диффузии заметно возрастает. Например, если при комнатной температуре изменение концентрации свинца за счет диффузии

его в золото может быть обнаружено через несколько месяцев, то при температуре 250°C оно наблюдается уже через несколько часов. Температурная зависимость коэффициента диффузии определяется уравнением

$$D = D_0 e^{-E_D/RT}, \quad (\text{VI.2})$$

где E_D - энергия активации процесса диффузии. Для большинства веществ $E_D = 5-20$ кДж/моль.

Зависимость коэффициента диффузии от параметров системы можно приближенно описать уравнением Стокса - Эйнштейна:

$$D = \frac{kT}{6\pi r \eta}. \quad (\text{VI.3})$$

В этом уравнении k - постоянная Больцмана, T - температура, r - радиус движущейся частицы, η - коэффициент динамической вязкости среды.

Для расчета по первому закону Фика количества вещества, продиффундировавшего через какое - либо сечение площадью ω , нормальное к направлению диффузии, нужно знать величину градиента концентрации в этом сечении. В общем случае, (нестационарное состояние) концентрация зависит не только от координаты, но и от времени $c(x,t)$, поэтому и градиент концентрации зависит от времени.

Рассмотрим диффузионный поток вещества через фиксированный в пространстве слой между двумя сечениями с единичной площадью $\omega = 1$, находящимися на расстоянии dx друг от друга (рис. VI.1). Предполагаем, что расстояние dx частицы проходят за время dt . В простейшем случае (рис. VI.1, а) линейной зависимости $c=f(x)$ скорости диффузии через оба сечения одинаковы

$$-D \left(\frac{dc}{dx} \right)_x = -D \left(\frac{dc}{dx} \right)_{x+dx},$$

поэтому не происходит изменения концентрации вещества в какой - либо

точке системы со временем $\frac{dc}{dt} = 0$. И если со временем в системе не изменяются и другие свойства, говорят, что процесс протекает в стационарном режиме. Однако, в общем случае нелинейной зависимости $c=f(x)$ (рис. VI.1,

б) скорость диффузии через первое сечение равна $-D \left(\frac{dc}{dx} \right)_x$, а через вто-

рое сечение $(x+dx)$: $-D \left(\frac{dc}{dx} \right)_{x+dx} = -D \frac{d(c+dc)}{dx}$.

Разница

$$-D \frac{dc}{dx} + D \frac{d(c+dc)}{dx}$$

определяет количество диффундирующего вещества, "накопившегося" за единицу времени в объеме $\omega dx = dx$. Поделив эту величину на объем dx , получим изменение концентрации диффундирующего вещества за единицу времени в любой точке фазы

$$\left(\frac{dc}{dt}\right)_x = \frac{\left[-D \frac{dc}{dx} + D \frac{d(c+dc)}{dx}\right]}{dx} = D \frac{d^2c}{dx^2}. \quad (\text{VI.4})$$

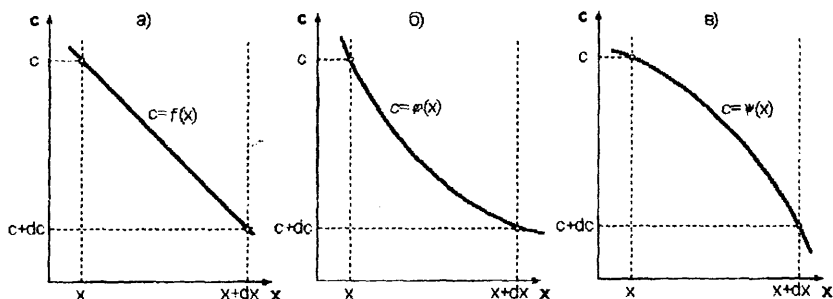


Рис. VI.1. Одномерная диффузия вдоль оси x :

а) - частный случай $\left(\frac{dc}{dx}\right)_x = \left(\frac{dc}{dx}\right)_{x+dx}$, $\frac{d^2c}{dx^2} = 0$ - стационарный режим;

б) - $\left|\left(\frac{dc}{dx}\right)_x\right| > \left|\left(\frac{dc}{dx}\right)_{x+dx}\right|$, $\frac{d^2c}{dx^2} > 0$ - повышение концентрации (выравнивание концентрации);

в) - $\left|\left(\frac{dc}{dx}\right)_x\right| < \left|\left(\frac{dc}{dx}\right)_{x+dx}\right|$, $\frac{d^2c}{dx^2} < 0$ - уменьшение концентрации (очистка фазы)

Уравнение (VI.4) называется *вторым законом Фика* и в таком виде оно справедливо, если коэффициент диффузии D не зависит от концентрации. Величина $\frac{d^2c}{dx^2}$ может быть равной нулю - стационарный режим (рис.

VI.1, а) - этот случай реализуется, например, при "сквозной" диффузии вещества через фазу, когда концентрации на противоположных поверхностях фазы поддерживаются постоянными; может быть величиной положительной (рис. VI.1, б) - например, одномерная диффузия в фазе конечного размера, на одной поверхности которой концентрация поддерживается постоянной, а противоположная поверхность "непроницаема" для диффундирующего вещества, - в этом случае концентрация в любой точке фазы растет до полного выравнивания концентрации по всему объему; наконец, ве-

личина $\frac{d^2c}{dx^2}$ может быть отрицательной (рис. VI.1, в), например, очистка

фазы от примеси, концентрация которой на границе фазы поддерживается близкой к нулю.

Решение дифференциального уравнения (VI.4) позволяет определить градиент концентрации диффундирующего вещества в любой точке фазы в любой момент времени $\left(\frac{dc}{dx}\right)_{x,t}$ и найти зависимость $c = f(x,t)$.

В случае "пространственной" диффузии, например, при растворении в жидкости какого-либо твердого вещества и распределении его по объёму жидкого раствора, второй закон Фика существенно усложняется

$$\left(\frac{dc}{dx}\right)_{x,y,z} = D \left(\frac{d^2c}{dx^2} + \frac{d^2c}{dy^2} + \frac{d^2c}{dz^2} \right).$$

21.2. Основные понятия о механизме диффузии

Диффузия осуществляется в результате самопроизвольного блуждания частиц в среде. Механизм этих блужданий определяется, главным образом, свойствами среды. Например, при диффузии частиц какого-либо компонента в газовой среде они изменяют направление движения в результате столкновений друг с другом и с молекулами среды. Например, если длина свободного пробега молекулы больше размера среды, то молекулы газа сталкиваются друг с другом крайне редко и блуждания возникают, в основном, в результате столкновений молекул со стенками. Таков механизм капиллярной диффузии в глубоком вакууме.

В твердом теле характер блужданий гораздо сложнее. Атомы в твердом теле нельзя считать "жестко" закрепленными в кристаллической решетке: они колеблются около равновесных положений. Если колеблющемуся атому сообщить избыток энергии, то он может "вырваться" из своего узла и переместиться в междоузлие, в соседний свободный узел или обменяться местами с другим атомом. Это и определяет основные механизмы блужданий атомов в твердом теле: движение по вакансиям; движение по междоузлиям; обмен атомов и циклическое перемещение атомов. При любых условиях в кристаллической решетке твердого тела существуют незанятые узлы (вакансии), и движение по вакансиям является наиболее вероятным типом диффузии. Число вакансий растет с увеличением температуры, достигая вблизи точки плавления десятых долей процента от общего числа узлов. Поэтому при высоких температурах этот механизм диффузии преобладает.

Жидкое состояние по своей природе является промежуточным между газом и твердым телом. При температуре и давлении, близких к критической точке, жидкость близка по свойствам к газу, а вблизи температуры плавления - к твердому телу. Основное различие в свойствах жидкости и

твердого тела определяется тем, что в жидкости отсутствует дальний порядок в расположении молекул, о чем свидетельствует изотропность ее свойств. Однако в жидкости сохраняется присущий твердому телу порядок в расположении ближайших атомов (ближний порядок). Этим объясняется подобие многих характеристик жидкости и твердого тела, включая и характер молекулярного движения, - в жидкости, как и в твердом теле, колебания частиц играют существенную роль. По этой причине современные модели жидкого состояния сохраняют черты модели твердого тела и принимаемые механизмы блужданий частиц в жидкости подобны таковым в твердом теле. В одних моделях основным типом диффузии принимается движение по вакансиям, в других - "дрожательные" перемещения, в которых участвуют все соседи, в третьих, - блуждания являются координированными и в них участвует сразу большое число атомов. В целом четкого представления о механизме диффузии в жидкости пока нет.

22. ВНЕШНЯЯ МАССОПЕРЕДАЧА

В общем случае доставка вещества из объема подвижной фазы к поверхности раздела контактирующих фаз осуществляется и молекулярной диффузией и конвекцией. В целом такой процесс обычно называют *конвективной диффузией*, а скорость переноса компонента ($\text{кг} / \text{м}^2 \cdot \text{с}$) может быть рассчитана по уравнению, аналогичному уравнению Фика (VI.1)

$$v_{i, \text{конв}} = \frac{dm_i}{\omega dt} = \beta_i (c_{i, \text{нов}} - c_{i, \text{об}}), \quad (\text{VI.5})$$

где m_i - масса компонента, переносимого от поверхности раздела фаз, кг; $c_{i, \text{нов}}$ и $c_{i, \text{об}}$ концентрации переносимого компонента на поверхности раздела и в объеме подвижной фазы соответственно, $\text{кг} / \text{м}^3$; β - коэффициент конвективной массоотдачи, $\text{м}^2 / \text{с}$; ω - площадь поверхности раздела, м^2 .

Для определения коэффициента массоотдачи β Нернст ввел понятие пограничного слоя подвижной фазы, который прилегает к границе раздела фаз и в котором среда принимается неподвижной. Толщина такого слоя δ_n тем меньше, чем больше скорость движения жидкости (газа) относительно неподвижной твердой поверхности, и составляет не менее 10^{-8} м. Перенос компонента через пограничный слой осуществляется только молекулярной диффузией. Изменение концентрации диффундирующего вещества от $c_{\text{нов}}$ до $c_{\text{об}}$ имеет место только в пределах слоя.

Таким образом, коэффициент массоотдачи β оказывается сложной функцией скорости движения жидкости, ее физических свойств, геометрии системы и других факторов. Строгое определение величины β требует совместного решения уравнений движения вязкой жидкости и конвективной

диффузии, что возможно только для небольшого числа частных случаев. Для сложных реальных систем аналитическое решение невозможно.

Задача нахождения зависимости величины β от параметров процесса может быть решена с помощью *теории размерностей*. Основная идея этой теории состоит в том, что соотношения между параметрами, характеризующими реальный процесс, не должны зависеть от произвольно выбранных единиц измерения этих параметров и, следовательно, связь между параметрами процесса может быть выражена в виде соотношения между безразмерными комплексами, составленными из параметров. При этом количество комплексов меньше числа исходных параметров.

Качественный анализ внешней массоотдачи позволяет сделать вывод, что при вынужденной конвекции величина β зависит от следующих параметров:

- скорости потока жидкости или газа относительно твердого тела V , м/с;
- характерного размера L (длины плоской поверхности, радиуса сферической частицы и т. д.), м;
- коэффициента молекулярной диффузии в подвижной среде D_i , $\text{м}^2/\text{с}$;
- коэффициента динамической вязкости подвижной среды η , $\text{кг}/\text{м}\cdot\text{с}$;
- плотности подвижной фазы d , $\text{кг}/\text{м}^3$.

Из перечисленных параметров можно составить три безразмерных комплекса:

$$k_1 = \frac{\beta_i L}{D_i}; \quad k_2 = \frac{VL}{D_i}; \quad k_3 = \frac{\eta}{dD_i}. \quad (\text{VI.6})$$

Первый из этих комплексов называется критерием *Шервуда* (Sh) или диффузионным критерием *Нуссельта* (Nu_D). Он характеризует соотношение конвективного и молекулярного потоков массопередачи. Именно в этот комплекс входит подлежащая вычислению величина коэффициента β_i .

Второй комплекс называется критерием *Пекле* (Pe). На практике обычно используют не критерий Пекле, а соотношение комплексов k_2/k_3 , называемое критерием *Рейнольдса* (Re)

$$Re = \frac{VL}{\nu}, \quad (\text{VI.7})$$

где $\nu = \frac{\eta}{d}$ - коэффициент кинематической вязкости подвижной фазы, $\text{м}^2/\text{с}$.

Этот критерий характеризует соотношение сил инерции и вязкости в потоке подвижной фазы. В отличие от критерия Пекле критерий Рейнольдса не содержит величин, характеризующих отдельные компоненты, и описывает поток в целом.

Критерий k_3 называется критерием *Шмидта* (Sc) или диффузионным критерием *Прандтля* (Pr_D). При ламинарном движении подвижной

фазы критерий Шмидта характеризует физико-химические свойства движущейся среды. Для идеальных газов $Sc=1$, а для жидкостей $Sc \approx 10^3$. При турбулентном движении жидкости или газа величины ν и D зависят от скорости обтекания и одинаковы для всех компонентов подвижной среды; при этом $Sc \approx 0,75$. Значения критериев Re и Sc могут быть вычислены заранее, так как содержат физико-химические параметры движущейся среды (D_i, η, ν, ρ) и величины, задаваемые при эксперименте, (V, L). Следовательно, Re и Sc являются определяющими критериями задачи и функциональная зависимость для определения β имеет вид

$$Sh = f(Re, Sc). \quad (VI.8)$$

При свободной конвекции величина β определяется из зависимости

$$Sh = \psi(Ar, Sc). \quad (VI.9)$$

Здесь определяющим, помимо критерия Шмидта, является критерий Архимеда

$$Ar = \frac{g \Delta d L^3}{\nu^2}, \quad (VI.10)$$

где g - ускорение свободного падения, m^2/c ; d - плотность подвижной фазы за пределами пограничного слоя, kg/m^3 ; Δd - разность плотностей подвижной среды на границе раздела фаз и за пределами пограничного слоя.

Таблица VI.1

Соотношения для расчета средних коэффициентов массопередачи

Тип потока	Значение функций $f(Re, Sc)$ или $\psi(Ar, Sc)$	$Re_{кр}$
1. Вынужденная конвекция у плоской пластины: • ламинарный режим • турбулентный режим	$0,664 Re_L^{1/2} Sc^{1/3}$ $0,036 Re_L^{4/5} Sc^{1/3}$	$5 \cdot 10^5$
2. Вынужденная конвекция вокруг сферы: • ламинарный режим • турбулентный режим	$2 + 0,8 Re^{2/3} Sc^{1/3}$ $0,54 Re^{1/2}$	200
3. Свободная конвекция у вертикальной пластины: • ламинарный режим • турбулентный режим	$0,555 (Ar \cdot Sc)^{1/4}$ $0,021 (Ar \cdot Sc)^{2/5}$	$Ar \cdot Sc < 10^9$
4. Свободная конвекция вокруг сферы	$2 + 0,45 (Ar \cdot Sc)^{1/4}$	$Ar > 1$

При переходе от ламинарного режима движения подвижной фазы к турбулентному меняется механизм переноса примеси от или к границе раздела фаз. Такому переходу отвечает неравенство $Re > Re_{кр}$. Критическое

значение числа Рейнольдса определяется геометрией системы. В различных точках поверхности раздела фаз толщина пограничного слоя и значения β_i различны, однако для практических приложений достаточно, как правило, знать среднюю величину коэффициента массоотдачи для всей поверхности. Уравнения для определения среднего для заданной поверхности значения критерия Шервуда Sh в некоторых распространенных случаях приведены в табл. VI.1.

Рассмотрим внешнюю массопередачу на конкретных примерах.

22.1. Растворение твердого вещества в жидкости

Схема процесса приведена на рис. VI.2. Примем, что жидкость перемешивается с постоянной скоростью, поэтому толщина пограничного слоя δ_n постоянна. Предполагаем, что жидкость в пограничном слое неподвижна, а концентрация растворяющегося вещества на поверхности раздела ($x=0$) равна концентрации в насыщенном растворе $c_{пов} = c_{нас}$. Наконец, если объем жидкости бесконечно большой (см. рис. VI.2, а), то концентрацию вещества на внешней поверхности пограничного слоя и в объеме жид-

кости $c_{об}$ можно считать равной нулю, поэтому процесс молекулярной диффузии в слое будет протекать в стационарном режиме и накопления вещества в каких-либо точках слоя не будет. Следовательно, $\frac{dc}{dt} = 0$ и уравнение второго закона Фика приобретает вид

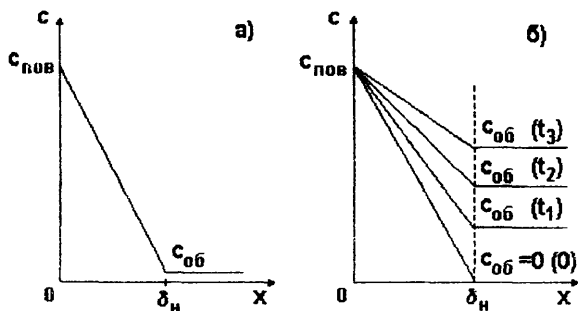


Рис. VI.2. Стационарный процесс растворения твердого тела в движущейся жидкости:

- а)- объем жидкости бесконечно большой,
- б)- объем жидкости конечен

ретае вид

$$\frac{d^2c}{dx^2} = 0. \quad (VI.11)$$

Решением этого уравнения является зависимость

$$c = Ax + B. \quad (VI.12)$$

Постоянные A и B находим из граничных условий:

при $x=0$ $c=c_{пов}$; при $x=\delta_n$ $c=c_{об}$.

Подставляя эти значения в уравнение (VI.12), получаем

$$B = c_{нов}; \quad A = (c_{об} - c_{нов}) / \delta_n;$$

$$c = c_{нов} + \frac{c_{об} - c_{нов}}{\delta} x.$$

Следовательно при молекулярной диффузии через неподвижный слой распределение концентраций в этом слое линейно. Градиент концентрации при этом постоянен

$$\frac{dc}{dx} = \frac{c_{об} - c_{нов}}{\delta_n},$$

причем этот градиент максимален при бесконечно большом объеме жидкости

$$\left(\frac{dc}{dx} \right)_{\max} = - \frac{c_{нов}}{\delta_n}.$$

Поток массы компонента через слой в единицу времени в расчете на единицу поверхности растворяющегося вещества

$$\Delta m = -D \frac{dc}{dx} = \frac{D}{\delta_n} (c_{нов} - c_{об}), \quad (\text{VI.13})$$

а максимальный поток

$$(\Delta m)_{\max} = \frac{D}{\delta_n} c_{нов}.$$

Из сравнения выражений (VI.5) и (VI.13) следует, что для принятых допущений

$$\beta = D / \delta_n.$$

При конечном объеме жидкости (см. рис. VI.2, б) концентрация растворяющегося вещества в ней $c_{об} > 0$ и с течением времени растет. В этом случае изменяется со временем и концентрация вещества в слое $\frac{dc}{dx} \neq 0$, и соотношение (VI.11) будет неверным, а решение второго уравнения Фика усложнится. В этом случае можно записать следующее очевидное соотношение

$$\frac{dc_{об}}{dt} = \frac{1}{V} \cdot \frac{dm}{dt} \omega.$$

Здесь ω и V - площадь поверхности растворяющегося тела и объем жидкости. Последнее уравнение с учетом формулы (VI.13), будет иметь вид

$$\frac{dc_{об}}{dt} = \frac{D\omega}{\delta_n V} (c_{нов} - c_{об}). \quad (\text{VI.14})$$

Интегрируя уравнение (VI.14), получаем

$$\ln(c_{нов} - c_{об}) = - \frac{D\omega}{\delta_n V} t + \text{const}. \quad (\text{VI.15})$$

В начальный момент времени концентрация компонента в объеме жидкости равна нулю, поэтому постоянная интегрирования $\text{const} = \ln c_{нов}$. Таким

образом, концентрация растворяющегося вещества в жидкости может быть рассчитана по формуле

$$c_{об} = c_{нов} \left[1 - \exp \left(- \frac{D\omega}{\delta_n V} t \right) \right]. \quad (\text{VI.16})$$

Из уравнений (VI.13) и (VI.16) видно, что для увеличения скорости растворения твердого тела в жидкости необходимо:

- повысить температуру, что приведет к увеличению концентрации насыщенного раствора $c_{нов}$ и коэффициента диффузии D ;
- увеличить соотношение ω/V , то есть измельчить твердую фазу;
- увеличить интенсивность перемешивания жидкости, так как при увеличении скорости движения жидкости относительно твердого тела уменьшается толщина пограничного слоя δ_n ;
- периодически обновлять растворитель, так как при ограниченном объеме его с течением времени $c_{об} \rightarrow c_{нов}$ и при $c_{об} = c_{нов}$ процесс растворения прекратится.

22.2. Кинетика процесса рафинирования металла шлаком

Рассмотрим кинетику перехода примесного компонента P из стали в шлак. Этот процесс можно считать протекающим в три стадии: перенос компонента из объема металла к межфазной поверхности; химическая реакция окисления компонента; перенос образовавшегося соединения в объеме шлака. При контакте двух жидких фаз пограничные слои образуются по обе стороны поверхности раздела (рис. VI.3).

Скорости массопереноса примеси ($\kappa z/c$) через пограничные слои в металле и шлаке определим следующими, аналогичными формуле (VI.5), выражениями:

$$v_P^{(Me)} = \frac{dm}{dt} = k_P^{(Me)} ([P] - [P]^*), \quad (\text{VI.17})$$

$$v_P^{(шл)} = \frac{dm}{dt} = k_P^{(шл)} [(P)^* - (P)]. \quad (\text{VI.18})$$

Здесь dm - масса примеси, ушедшей из металла и поступившей в шлак за время dt ;

$[P]$ и $[P]^*$ - концентрации примеси в объеме металла и на границе металл - шлак, мас. %;

(P) и $(P)^*$ - концентрации примеси в объеме шлака и на границе раздела шлак - металл, мас. %.

Определяемые формулами (VI.17), (VI.18) и (VI.5) скорости отличаются размерностями:

$$[v_i] = \kappa z / (M^2 \cdot c), \quad [v_P] = \kappa z / c,$$

причем

$$v_p = v_i \omega,$$

где ω - площадь поверхности раздела между шлаком и металлом. Кроме того, из-за разных способов определения концентраций в формулах (VI.5), (VI.17) и (VI.18) коэффициенты массоотдачи β и k отличаются и размерностями, и величинами. Учитывая очевидное соотношение

$$c_p = \frac{d[P]}{100},$$

где c_p и $[P]$ - концентрации компонента P в кг/м^3 и мас. %; d - плотность фазы, кг/м^3 ; можно записать, например, для металла

$$k_p^{(Me)}([P] - [P]^*) = \beta_p^{(Me)}(c_{p,об} - c_{p,нов})\omega = \beta_p^{(Me)} \frac{d_{Me}}{100} \omega ([P] - [P]^*)$$

и, следовательно,

$$k_p^{(Me)} = 0,01 d_{Me} \omega \beta_p^{(Me)}. \quad (\text{VI.19})$$

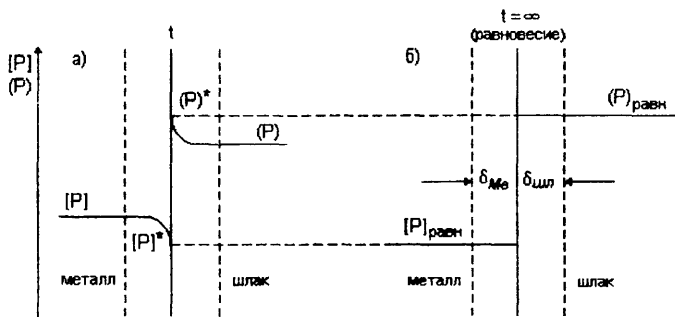


Рис. VI.3. Схема процесса рафинирования металла шлаком при равновесном коэффициенте распределения $L_P > 1$:

$[P], (P)$ - концентрации компонента в объеме металла и шлака, мас. %;

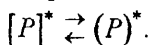
$[P]^*, (P)^*$ - поверхностные концентрации;

$\delta_{Me}, \delta_{шл}$ - толщины пограничных слоев

Аналогичное уравнение можно записать и для шлака

$$k_p^{(шл)} = 0,01 d_{шл} \omega \beta_p^{(шл)}. \quad (\text{VI.20})$$

Процесс переноса компонента P через границу металл-шлак независимо от механизма (чаще всего это необратимая химическая реакция окисления) можно представить условной записью



Полагая, что такой перенос является обратимой химической реакцией первого порядка, запишем для скорости процесса

$$V_{x.p.} = k'_{x.p.} [P]^* - k''_{x.p.} (P)^*, \quad (\text{VI.21})$$

где $k_{x.p.}$ и $k'_{x.p.}$ - константы скорости прямой и обратной реакции. Уравнение (VI.21) преобразуем с использованием характеристик равновесного состояния в рассматриваемой системе (рис. VI.3, б). При равновесии скорость переноса компонента P через границу равна нулю и имеем

$$0 = k'_{x.p.} [P]_{равн.} - k''_{x.p.} (P)_{равн.},$$

в предположении, что в состоянии равновесия градиента концентраций в граничных слоях нет. Отсюда

$$\frac{k'_{x.p.}}{k''_{x.p.}} = \frac{(P)_{равн.}}{[P]_{равн.}} = L_P. \quad (VI.22)$$

Величина L_P - называется *коэффициентом равновесного распределения* вещества P между шлаком и металлом, который зависит от природы системы и температуры. С учетом соотношения (VI.22) уравнение (VI.21) запишется

$$V_{x.p.} = k'_{x.p.} \left([P]^* - \frac{(P)^*}{L_P} \right). \quad (VI.23)$$

При стационарном протекании процесса рафинирования металла шлаком, когда накопление вещества P в какой-либо части системы не происходит, скорости всех последовательных стадий должны быть одинаковыми и равны скорости перехода примеси из металла в шлак

$$V_P^{(Me)} = V_P^{(шл)} = V_{x.p.} = V_P. \quad (VI.24)$$

Примечание. В формальной кинетике скорости прямой и обратной химических реакций определялись бы выражениями

$$\begin{aligned} V_{x.p.}^{\phi'} &= -\frac{dc_P^{(Me)}}{dt} = k_{x.p.}^{\phi'} c_P^{(Me)*}, \\ V_{x.p.}^{\phi''} &= -\frac{dc_P^{(шл)}}{dt} = k_{x.p.}^{\phi''} c_P^{(шл)*}, \end{aligned} \quad (VI.25)$$

где константы скорости k имеют размерность $1/c$, а скорость имеет размерность $кг/м^3$. Учитывая очевидные соотношения

$$dc_P^{(Me)} = \frac{dm}{V_{Me}}, \quad dc_P^{(шл)} = \frac{dm}{V_{шл}},$$

а также

$$c_P^{(Me)*} = \frac{d_{Me}}{100} [P]^*, \quad c_P^{(шл)*} = \frac{d_{шл}}{100} (P)^*,$$

получим для скоростей химических реакций

$$V_{x.p.}' = \frac{dm}{dt} = k_{x.p.}^{\phi'} 0,01 d_{Me} V_{Me} [P]^*. \quad (VI.26)$$

$$V_{x.p.}'' = \frac{dm}{dt} = k_{x.p.}^{\phi''} 0,01 d_{шл} V_{шл} (P)^*. \quad (VI.27)$$

Именно таким образом определенная скорость химической реакции должна подставляться в уравнение (VI.24), так как ее размерность κ_2/c . Из сравнения уравнений (VI.21) с формулами (VI.26) и (VI.27) следует

$$k_{x.p.} = k_{x.p.}^{\Phi} 0,01 d_{Me} V_{Me},$$

$$k'_{x.p.} = k_{x.p.}^{\Phi} 0,01 d_{шл} V_{шл}.$$

Заметим кроме того, что

$$L'_P = \frac{c_{P(равн)}^{(шл)}}{c_{P(равн)}^{(Me)}} = \frac{k_{x.p.}^{\Phi}}{k_{x.p.}^{\Phi*}} = \frac{k'_{x.p.}}{k''_{x.p.}} \cdot \frac{d_{шл} V_{шл}}{d_{Me} V_{Me}} = L_P \frac{d_{шл} V_{шл}}{d_{Me} V_{Me}},$$

то есть численное значение коэффициента распределения зависит не только от природы системы и температуры, но и от способа выражения концентрации примеси.

Следовательно, скорость рафинирования может быть рассчитана по любому из уравнений (VI.17), (VI.18) или (VI.23). Однако, в каждом из этих уравнений фигурируют концентрации примеси на межфазной границе $[P]^*$ и $(P)^*$, которые отличаются от концентрации в объеме $[P]$ и (P) и строго не могут быть определены экспериментально. Для исключения величин $[P]^*$ и $(P)^*$ перепишем с учетом равенств (VI.24) уравнения (VI.17), (VI.18) и (VI.23) в виде

$$\frac{1}{k_P^{(Me)}} V_P = [P] - [P]^*,$$

$$\frac{1}{k_P^{(шл)}} V_P = (P)^* - (P),$$

$$\frac{1}{k'_{x.p.}} V_P = [P]^* - \frac{(P)^*}{L_P}.$$

Решив эту систему уравнений, исключая при этом неизвестные величины $[P]^*$ и $(P)^*$, получим для скорости рафинирования металла шлаком (κ_2/c)

$$V_P = k_{\Sigma} \left([P] - \frac{(P)}{L_P} \right). \quad (VI.28)$$

В этом уравнении суммарный коэффициент массопередачи определяется выражением

$$\frac{1}{k_{\Sigma}} = \frac{1}{k_P^{(Me)}} + \frac{1}{k_P^{(шл)} L_P} + \frac{1}{k'_{x.p.}}. \quad (VI.29)$$

Проанализируем полученные выражения (VI.28) и (VI.29), например, для диффузионного процесса рафинирования.

При высоких температурах константа скорости химической реакции $k_{x.p.}$ всегда много больше величин $k_P^{(Me)}$ и $k_P^{(шл)} L_P$ и процесс рафинирования лимитируется массопередачей. В этом случае из условия стационар-

ности процесса (VI.24) следует, что величина $[P]^* - \frac{(P)^*}{L_P}$ в уравнении (VI.23) очень мала, то есть концентрация примеси на границе фаз становится близкими к равновесным (рис. VI.3, а). Из уравнения (VI.29) для этого случая получаем

$$\frac{1}{k_{\Sigma}} \approx \frac{1}{k_P^{(Me)}} + \frac{1}{k_P^{(шл)} L_P} = \frac{k_P^{(шл)} + k_P^{(Me)}}{k_P^{(Me)} k_P^{(шл)} L_P} = \frac{\frac{k_P^{(Me)}}{k_P^{(шл)}} + L_P}{k_P^{(Me)} L_P}.$$

Подставляя последнее выражение в уравнение (VI.28) получаем для скорости рафинирования в диффузионном режиме

$$V_P = \frac{\frac{k_P^{(Me)} L_P}{k_P^{(Me)}} ([P] - \frac{(P)}{L_P})}{\frac{k_P^{(шл)}}{k_P^{(шл)}} + L_P}. \quad (\text{VI.30})$$

С учетом соотношений (VI.19) и (VI.20) имеем

$$\frac{k_P^{(Me)}}{k_P^{(шл)}} = \frac{\beta_P^{(Me)} d_{Me}}{\beta_P^{(шл)} d_{шл}}. \quad (\text{VI.31})$$

Как показывает опыт, наиболее сильно в этой формуле меняется коэффициент массопередачи в шлаке $\beta_P^{(шл)}$. Для вязких тугоплавких шлаков он очень мал и

$$\frac{k_P^{(Me)}}{k_P^{(шл)}} \gg L_P.$$

Поэтому

$$V_P \approx k_P^{(шл)} (L_P [P] - (P)), \quad (\text{VI.32})$$

следовательно, процесс рафинирования лимитируется массопереносом в шлаке. При малой вязкости шлаков

$$\frac{k_P^{(Me)}}{k_P^{(шл)}} \ll L_P$$

и скорость рафинирования

$$V_P \approx k_P^{(Me)} ([P] - \frac{(P)}{L_P}), \quad (\text{VI.33})$$

то есть лимитирующей стадией является массоперенос в металле. Отметим в заключение следующее. В начальный период рафинирования, сразу после наведения шлака $(P) \approx 0$ и при большом коэффициенте распределения L_P примеси скорость рафинирования при высоких температурах жидкотекучими шлаками

$$V_P = k_P^{(Me)}[P]$$

определяется характеристиками только металла.

Полученные соотношения показывают, что увеличения скорости рафинирования проще всего добиться интенсивным перемешиванием фаз, приводящим к увеличению межфазной поверхности ω и коэффициентов $k_P^{(Me)}$ и $k_P^{(шл)}$, и применением жидкотекучих шлаков такого состава, который обеспечивает большую величину коэффициента распределения примеси между шлаком и металлом L_P .

23. ВНУТРЕННЯЯ МАССОПЕРЕДАЧА

При больших скоростях обтекания поверхности твердого тела жидкостью или газом коэффициенты внешней массоотдачи настолько велики, что внешняя массопередача перестает влиять на скорость процесса в целом. При этом концентрация переносимого компонента на межфазной поверхности становится равной его концентрации в объеме подвижной фазы. Процесс лимитируется внутренней массопередачей или химической реакцией.

23.1. Стационарная диффузия в твердом теле

В реальных процессах окисления твердых металлов, восстановления твердых оксидов вещества диффундируют через слой продуктов реакции, толщина которого увеличивается со временем. Рассмотрим стационарную диффузию через такой слой (см. рис. VI.4). Согласно первому закону Фика на единицу поверхности $\omega=1$

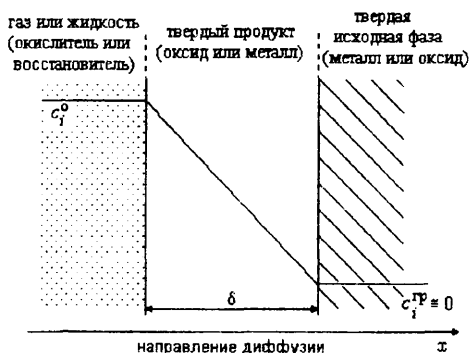


Рис. VI.4. Схема стационарной диффузии через слой твердого продукта

$$\frac{dm_i}{dt} = -D_i \frac{dc_i}{dx}. \quad (\text{VI.34})$$

Если диффузия лимитирует процесс окисления (восстановления), то градиент концентрации в слое должен быть постоянным

$$\frac{dc_i}{dx} = \frac{c_i^{zp} - c_i^0}{\delta} \approx -\frac{c_i^0}{\delta}, \quad c_i^{zp} \approx 0,$$

где c_i^0 и c_i^{zp} - концентрации диффундирующего вещества в подвижной фазе и на границе исходной и образующейся твердых фаз. Поэтому

$$\frac{dm_i}{dt} = D_i \frac{c_i^0}{\delta} \quad (\text{VI.35})$$

Толщина образовавшегося слоя и количество поступившего в него вещества связаны прямо пропорциональной зависимостью

$$m_i = k\delta. \quad (\text{VI.36})$$

Подставляя значение m_i из формулы (VI.36) в выражение (VI.34) и интегрируя, получаем

$$\delta^2 = \frac{2D_i c_i^0}{k} t + \text{const}.$$

В начале процесса толщина слоя $\delta=0$, следовательно, константа интегрирования равна нулю и

$$\delta = \sqrt{\frac{2D_i c_i^0}{k} t}. \quad (\text{VI.37})$$

Подставляя полученное значение δ в уравнения (VI.34) и (VI.35), получаем, что скорость диффузии

$$\frac{dm_i}{dt} = \sqrt{\frac{D_i c_i^0 k}{2t}} \quad (\text{VI.38})$$

обратно пропорциональна \sqrt{t} , а количество продиффундировавшего вещества

$$m_i = \sqrt{2kD_i c_i^0 t} \quad (\text{VI.39})$$

прямо пропорционально \sqrt{t} .

23.2. Нестационарная диффузия в полубесконечной среде

Если в процессе диффузии наблюдается изменение концентрации вещества в слое, то такой процесс называется нестационарным.

Рассмотрим нестационарную диффузию i -го вещества в полубесконечной твердой среде от ее поверхности, контактирующей с подвижной фазой с концентрацией c_i^0 . Среда считается полубесконечной, если во время процесса (t_1 , t_2 , t_3 и т. д.) в ней на каком-либо расстоянии x от поверхности найдется область с нулевой концентрацией диффундирующего вещества (рис. VI.5). Граничные условия в таком процессе можно записать:

при $t=0$ $c_i=0$ при любом x ;

при $t \geq 0$ $c_i(x) \rightarrow 0$ при $x \rightarrow \infty$;

при $t \geq 0$ $c_i^{nos} = \text{const}$ при $x = 0$.

Решение дифференциального уравнения второго закона Фика

$$\frac{dc_i}{dt} = D_i \frac{d^2 c_i}{dx^2}$$

для рассматриваемого случая с учетом граничных условий имеет вид

$$c_i(x, t) = c_i^0 [1 - \Phi(z)], \quad (\text{VI.40})$$

где $\Phi(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-z^2} dz$ $\left(z = \frac{x}{2\sqrt{D_i t}} \right)$ - гауссов интеграл, который решается

приближенными методами; его значения для разных пределов z приводятся в таблицах. Нетрудно убедиться, что уравнение (VI.40) соответствует выбранным граничным условиям. Действительно, при $x=0$ $\Phi=0$ и $c_i(x, t) = c_i^0$,

а при $x \rightarrow \infty$ $\int_0^\infty e^{-z^2} dz = \sqrt{\pi}/2$ и $c_i(x, t) = 0$.

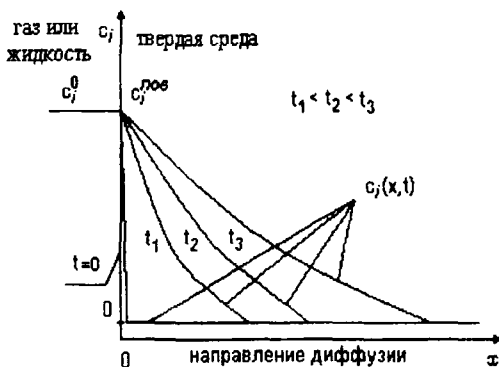


Рис. VI.5. Схема нестационарной диффузии

Графики зависимости концентрации c_i от расстояния от межфазной границы для разного времени $t_1 < t_2 < t_3$ приведены на рис. VI.5. Как видно, в каждом сечении, параллельном поверхности среды, концентрация увеличивается со временем, а фронт диффузии с течением времени удаляется от межфазной поверхности и толщина диффузионного слоя со временем увеличивается. Градиент концентрации является сложной функцией параметров диффузии:

$$\frac{dc_i(x, t)}{dx} = -c_i^0 \frac{d\Phi}{dx} = -c_i^0 \frac{1}{\sqrt{\pi} \sqrt{D_i t}} \exp \left[-\left(\frac{x}{2\sqrt{D_i t}} \right)^2 \right]. \quad (\text{VI.41})$$

При $x=0$

$$\left[\frac{dc_i(x, t)}{dx} \right]_{x=0} = -\frac{c_i^0}{\sqrt{\pi D_i t}}, \quad (\text{VI.42})$$

то есть на межфазной границе градиент концентрации по абсолютной величине обратно пропорционален \sqrt{t} , а поток диффузии через единицу межфазной поверхности

$$\frac{1}{\omega} \left(\frac{dm_i}{dt} \right)_{x=0} = -D \left(\frac{dc_i(x,t)}{dx} \right)_{x=0} = \frac{c_i^0 \sqrt{D}}{\sqrt{\pi t}} \quad (\text{VI.43})$$

уменьшается пропорционально \sqrt{t} .

23.3. Диффузия, сопровождаемая химической реакцией

Рассмотрим случай, когда поступающий в твердую фазу i -ый компонент вступает в химическую реакцию первого порядка. Скорость переноса компонента через межфазную поверхность в направлении оси x , перпендикулярной этой поверхности

$$\frac{dm_i}{dt} = -D_i \left(\frac{dc_i}{dx} \right)_{x=0}. \quad (\text{VI.44})$$

Для определения градиента концентрации на границе $\left(\frac{dc_i}{dx} \right)_{x=0}$ необходимо решить уравнение

$$\frac{dc_i}{dt} = D_i \frac{d^2 c_i}{dx^2} - kc_i,$$

в котором первое слагаемое определяет увеличение со временем концентрации компонента в элементарном слое dx из-за диффузии, а второе — уменьшение концентрации из-за расходования компонента в химической реакции первого порядка.

Если через некоторое время процесс станет стационарным, то количества компонента, поступающего в любой элементарный слой dx в результате диффузии и расходующего в этом слое в

химической реакции, уравниются. При этом $\frac{\partial c_i}{\partial t} = 0$ и

$$D_i \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} = kc_i. \quad (\text{VI.45})$$

Решение дифференциального уравнения (VI.45) имеет вид

$$c_i = A \exp \left\{ -x \sqrt{\frac{k}{D_i}} \right\} + B \exp \left\{ -x \sqrt{\frac{k}{D_i}} \right\}. \quad (\text{VI.46})$$

Константы интегрирования A и B найдем из следующих граничных условий: на поверхности раздела $x=0$ и $c_i = c_i^0$; при $x \rightarrow \infty$ $c_i \rightarrow 0$. Подставляя полученные значения A и B в уравнение (VI.46), получаем

$$c_i = c_i^0 \exp \left(-x \sqrt{\frac{k}{D_i}} \right). \quad (\text{VI.47})$$

Формула (VI.47) описывает стационарное распределение переносимого компонента внутри неподвижной фазы.

Дифференцируя зависимость (VI.47), найдем для градиента концентрации на межфазной границе

$$\left(\frac{\partial c_i}{\partial x}\right)_{x=0} = -c_i^0 \sqrt{\frac{k}{D_i}} \exp\left(-x \sqrt{\frac{k}{D_i}}\right)_{x=0} = -c_i^0 \sqrt{\frac{k}{D_i}}. \quad (\text{VI.48})$$

С учетом выражения (VI.48) из формулы (VI.43) находим скорость поступления вещества в твердую фазу

$$\frac{dm_i}{dt} = c_i^0 \sqrt{k D_i}. \quad (\text{VI.49})$$

Интегрируя соотношение (VI.49), получаем количество компонента, поступившего в твердое тело за время t ,

$$m_i = c_i^0 t \sqrt{k D_i}. \quad (\text{VI.50})$$

Константа скорости химической реакции k и коэффициент диффузии D_i зависят от температуры:

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E_{x.p.}}{RT}\right), \quad D_i = D_{i0} \exp\left(-\frac{E_D}{RT}\right). \quad (\text{VI.51})$$

Подставляя эти величины в соотношение (VI.49), будем иметь

$$\frac{dm_i}{dt} = c_i^0 \sqrt{k_0 D_{i0}} \exp\left(-\frac{E_{x.p.} + E_D}{2RT}\right). \quad (\text{VI.52})$$

Таким образом, скорость процесса можно представить в общем виде

$$\frac{dm_i}{dt} = V_0 \exp\left(-\frac{E_{каж}}{RT}\right), \quad (\text{VI.53})$$

а экспериментально наблюдаемую - "кажущуюся" - энергию активации процесса считать равной среднему арифметическому из истинных энергий активации химической реакции и диффузии.

В общем случае, когда на скорость поступления вещества в твердую фазу влияет и внешняя массопередача, для стационарного процесса

$$\left(\frac{dm_i}{dt}\right)_{\text{внеш.}} = \left(\frac{dm_i}{dt}\right)_{\text{внутр.}}, \quad \text{поэтому}$$

$$\frac{dm_i}{dt} = c_i^0 \sqrt{k D_i} = \beta_i (c_i^\infty - c_i^0). \quad (\text{VI.54})$$

Здесь c_i^∞ - концентрация компонента в объеме подвижной фазы; β_i - коэффициент массопереноса в подвижной фазе. Выразив из уравнения (VI.54) значение c_i^0 ,

$$c_i^0 = \frac{\beta_i c_i^\infty}{\beta_i + \sqrt{k D_i}}, \quad (\text{VI.55})$$

получаем для скорости переноса компонента через межфазную границу

$$\frac{dm_i}{dt} = \frac{\beta_i c_i^\infty \sqrt{k D_i}}{\beta_i + \sqrt{k D_i}} \quad (\text{VI.56})$$

Проанализируем полученные зависимости и определим возможные режимы протекания процесса.

Если $\beta_i \ll \sqrt{k D_i}$, величина диффузионного потока $\frac{dm_i}{dt} \cong \beta_i c_i^\infty$, и процесс идет во внешнедиффузионном режиме. При этом концентрация компонента на границе раздела

$$c_i^0 = \frac{\beta_i c_i^\infty}{\sqrt{k D_i}}$$

близка к нулю (кривая 1 на рис VI.6.). Такой режим протекания процесса наблюдается при высоких температурах и малых скоростях обтекания твердой фазы потоком жидкости или газа.

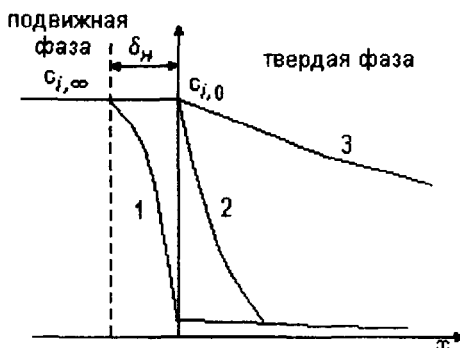


Рис. VI. 6. Распределение переносимого компонента при протекании процесса во внешнедиффузионном (1), внутридиффузионном (2) и кинетическом (3) режимах

При больших скоростях обтекания и невысоких температурах $\beta_i \gg \sqrt{k D_i}$. Тогда $c_i^0 \approx c_i^\infty$ и диффузионный поток описывается уравнением (VI.49), а распределение компонента в неподвижной фазе — формулой (VI.47). Здесь возможны два случая. При относительно низких температурах и высокой пористости твердой фазы $D_i \gg k$. Из уравнения (VI.48) следует, что в этом случае градиент концентрации компонента в неподвижной фазе даже на границе раздела невелик, процесс идет в кинетическом режиме, а зона химической реакции распространяется на весь объем неподвижной фазы (кривая 3, рис. VI.6). С повышением температуры ве-

величина константы скорости химической реакции k растет гораздо быстрее D_i и при высоких температурах возможно $D_i \ll k$. Поэтому концентрация компонента быстро падает по мере удаления от поверхности раздела; химическая реакция протекает практически на поверхности твердой фазы и лимитирующим звеном является внутренняя диффузия (кривая 2, рис. VI.6).

VII

Электрохимия



24. ТЕОРИЯ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

25. НЕРАВНОВЕСНЫЕ ЯВЛЕНИЯ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

26. ТЕРМОДИНАМИКА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

27. КИНЕТИКА ЭЛЕКТРОДНЫХ ПРОЦЕССОВ

24. ТЕОРИЯ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Электрохимия – это раздел физической химии, в котором изучаются физико-химические свойства ионных систем, а также процессы и явления, которые протекают на границах раздела фаз с участием заряженных частиц (ионов, электронов). Электрохимия как наука имеет первостепенное практическое значение в разработке и организации оптимальных вариантов многих технологических операций при получении металлов, глубокой очистке материалов, для объяснения причин коррозионных разрушений металлов и сплавов и предсказания эффективных способов защиты их, в разработке и развитии электрохимических методов анализа.

24.1. Теория электролитической диссоциации Аррениуса

В основе теории, разработанной С.Аррениусом в 1883-1887 г.г., лежит представление о том, что при растворении в воде и других полярных растворителях молекулы электролита диссоциируют на ионы. Число образующихся ионов, их строение, величина и знак заряда зависят от природы электролита. Причины диссоциации электролита в теории Аррениуса не обсуждаются. При описании свойств растворов электролитов предполагается, что диссоциация молекул электролита на ионы является неполной, ионы в растворе не взаимодействуют друг с другом и их поведение в системе подчиняется идеальному закону действующих масс. Допустим, что электролит KA находится в равновесии с продуктами диссоциации катионом K^+ и анионом A^- . Тогда в соответствии с идеальным законом действующих масс для реакции диссоциации



соотношение между концентрациями электролита и ионов при постоянной температуре будет равно

$$K_0 = \frac{[K^+][A^-]}{[KA]}. \quad (VII.2)$$

В уравнении (VII.2) K_0 – константа равновесия реакции (VII.1), называемая *константой диссоциации*; $[KA]$ – равновесная концентрация недиссоциированных молекул электролита в растворе, $[K^+]$ и $[A^-]$ – равновесные концентрации ионов (продуктов диссоциации).

Если концентрация раствора C (моль/л), а доля распавшихся молекул α , то в каждом литре раствора продиссоциирует αC моль электролита и равновесная концентрация электролита KA составит $(1-\alpha)C$ моль/л. По ре-

акции (VII.1) на одну распавшуюся молекулу электролита образуется по одному иону K^+ и A^- . Следовательно, при диссоциации αC моль KA , образуется по αC моль ионов K^+ и A^- и $[K^+] = [A^-] = \alpha C$, моль/л. Подставляя равновесные концентрации KA , K^+ и A^- в уравнение (VII.2), получаем

$$K_d = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha}. \quad (\text{VII.3})$$

Это уравнение позволяет определить величину степени диссоциации электролита в растворах разного состава.

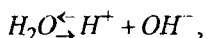
Теория Аррениуса сыграла большую роль в развитии химии: на ее основе была создана первая теория растворов кислот и оснований, объяснены многие явления в системах, содержащих электролит. Однако, как показал опыт, теория Аррениуса строго применима только к разбавленным растворам слабых электролитов, для которых степень диссоциации $\alpha < 1$. При заметных концентрациях электролита и для сильных электролитов ($\alpha \approx 1$) уравнение (VII.3) оказывается несправедливым. Нарушение количественных закономерностей теории Аррениуса проявляется, например, в том, что при высоких концентрациях электролита в растворе разные методы определения степени диссоциации дают несовпадающие результаты.

Недостатки теории Аррениуса объясняются игнорированием взаимодействия между ионами, а также ионов и молекул электролита с молекулами растворителя. Без учета этого взаимодействия нельзя объяснить процесс образования ионов и устойчивость ионных систем. При растворении происходит разрушение молекул электролита за счет химического взаимодействия с диполями растворителя. Это подтверждается тем, что энергия связи атомов (ионов) в молекуле электролита оказывается одного порядка с энергией взаимодействия ионов с молекулами растворителя.

24.2. Химическое равновесие в растворах электролитов

Рассмотрим примеры приложения теории электролитической диссоциации Аррениуса к химическому равновесию в растворах.

Ионное произведение воды. Вода диссоциирует по реакции



для которой

$$K_d = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]}. \quad (\text{VII.4})$$

Так как степень диссоциации очень мала, концентрацию воды $[H_2O]$ можно считать постоянной. Тогда из уравнения (VII.4) следует

$$[H^+][OH^-] = K_0[H_2O] = K_e, \quad (\text{VII.5})$$

Произведение равновесных концентраций ионов водорода и гидроксила называется ионным произведением воды. Величина K_e зависит от температуры. При 25°C $[H^+][OH^-] = 10^{-14}$. Обычно это соотношение выражают в логарифмических координатах

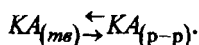
$$-\lg K_e = -\lg[H^+] - \lg[OH^-] = +14,$$

а отрицательный десятичный логарифм концентрации водородных ионов называют водородным показателем или pH среды:

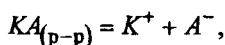
$$pH = -\lg[H^+].$$

Нейтральному раствору, для которого $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$, отвечает значение $pH=7$; в кислой среде - $pH < 7$, в щелочной - $pH > 7$.

Произведение растворимости. Растворимость. Растворимость вещества — это его концентрация в насыщенном растворе, то есть в растворе, находящемся в равновесии с твердым веществом:



Если растворенное вещество электролит, то оно в растворе диссоциирует по реакции



для которой, согласно теории Аррениуса, константа диссоциации

$$K_d = \frac{[K^+][A^-]}{[KA]}. \quad (\text{VII.6})$$

Концентрация электролита в насыщенном растворе при заданной температуре величина постоянная, поэтому вместо соотношения (VII.6) можно записать

$$[K^+][A^-] = K_d \cdot [KA] = L \quad (\text{VII.7})$$

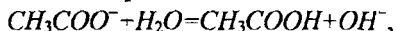
Постоянная L называется произведением растворимости вещества; например

$$L_{AgCl} = [Ag^+][Cl^-]; \quad L_{Ag_2CrO_4} = [Ag^+]^2[CrO_4^{-2}]; \quad L_{PbCl_2} = [Pb^{+2}][Cl^-]^2.$$

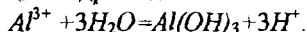
В пересыщенном растворе $[K^+][A^-] > L$ и происходит выпадение осадка KA . Если же произведение концентраций ионов меньше произведения растворимости, то осадок не выпадает. При добавлении легкорастворимой

соли, содержащей один из ионов труднорастворимого вещества, концентрация второго иона этого вещества должна согласно уравнению (VII.7) уменьшаться. Этим пользуются на практике для более полного выделения из раствора одного из ионов.

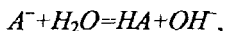
Гидролиз солей. Гидролизом называется химическое взаимодействие ионов слабых кислот или оснований с водой с образованием малодиссоциированной кислоты или малодиссоциированного основания. Например, щелочная реакция гидролиза:



кислая реакция гидролиза:

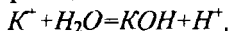


Гидролиз является реакцией, обратной реакции нейтрализации. Степень гидролиза выражается отношением числа гидролизированных ионов к общему их числу. Гидролиз тем сильнее, чем меньше склонны к электролитической диссоциации образующиеся кислота или основание. Для щелочной реакции:



$$K_2 = \frac{[\text{HA}][\text{OH}^-]}{[\text{A}^-]} = \frac{K_e}{(K_d)_{\text{кисл.}}} \quad (\text{VII.8})$$

Для кислой реакции:

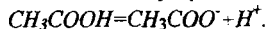


$$K_2 = \frac{[\text{KOH}][\text{H}^+]}{[\text{K}^+]} = \frac{K_e}{(K_d)_{\text{осн.}}} \quad (\text{VII.9})$$

Концентрация воды $[\text{H}_2\text{O}]$, которую можно считать постоянной, входит в величину константы гидролиза K_2 .

Пример 1. Константа диссоциации уксусной кислоты в воде при 298K равна $1,8 \cdot 10^{-5}$. Каким будет pH раствора, если к 1 л раствора, содержащего 1 моль/л CH_3COOH , добавить 0,1 моль ацетата натрия?

Реакция диссоциации уксусной кислоты:



В результате частичной диссоциации CH_3COOH в 1 л раствора содержится $(1-\alpha)$ моль CH_3COOH , α моль ионов CH_3COO^- и α моль ионов H^+ . С учетом добавленного к раствору 0,1 моль сильного электролита CH_3COONa концентрация ионов CH_3COO^- составит $(0,1+\alpha)$ моль/л. Степень диссоциации α определяем из идеального закона действующих масс:

$$K_d = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{(0,1+\alpha)\alpha}{1-\alpha} = 1,8 \cdot 10^{-5}.$$

Решая это уравнение, находим, что $\alpha = 1,8 \cdot 10^{-4}$. Равновесная концентрация ионов H^+ равна $1,8 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Следовательно:

$$pH = -\lg[H^+] = 3,74.$$

Пример 2. Определить константу гидролиза цианида натрия и pH его водного раствора при концентрации 0,01 моль/л и температуре 298 K, если ионное произведение воды и константа диссоциации цианистоводородной кислоты равны $1,0 \cdot 10^{-14}$ и $7,9 \cdot 10^{-10}$ соответственно.

Реакция гидролиза цианида натрия имеет вид $CN^- + H_2O = HCN + OH^-$.

Константу гидролиза $NaCN$ определяем по уравнению (VII.8):

$$K_z = \frac{K_a}{K_d} = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{7,9 \cdot 10^{-10}} = 1,3 \cdot 10^{-5}.$$

Если в 1 л раствора гидролизует 0,01 моль $NaCN$, то в соответствие с реакцией гидролиза образуется x моль HCN и x моль ионов OH^- . В равновесии с ними остается $(0,01-x)$ моль $NaCN$. Значение x определяем из закона действующих масс реакции гидролиза:

$$K_z = \frac{[HCN][OH^-]}{[CN^-]} = \frac{x \cdot x}{0,01 - x} = 1,3 \cdot 10^{-5}; \quad x = 3,54 \cdot 10^{-4} \text{ моль}.$$

Таким образом, концентрация ионов OH^- в растворе равна $3,54 \cdot 10^{-4}$ моль/л, концентрацию ионов H^+ находим из уравнения (VII.5):

$$K_a = [H^+][OH^-] = [H^+] \times 3,54 \cdot 10^{-4} = 1,0 \cdot 10^{-14};$$

$$[H^+] = 2,825 \cdot 10^{-11} \text{ моль / л};$$

$$pH = -\lg[H^+] = 10,55.$$

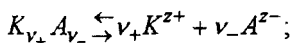
24.3. Термодинамическое описание равновесия в растворах электролитов

Термодинамические свойства электролита в реальных растворах характеризуются через активность электролита. Активность электролита—это функция его концентрации, которую нужно подставить в выражение для химического потенциала компонента идеального раствора, чтобы использовать его для определения μ электролита в растворе. Таким образом, химический потенциал электролита

$$\mu_z = \mu_z^{cm} + mRT \ln a_z. \quad (VII.10)$$

Здесь a_z — активность электролита, а μ_z^{cm} — стандартное значение химического потенциала, отвечающее условию $a_z=1$. В качестве стандартного выбирается гипотетический раствор с концентрацией, равной единице, в котором отсутствует ион-ионное взаимодействие.

Активность электролита можно выразить через активности ионов, используя условие ионного равновесия



$$\mu_3 = v_+ \mu_{K^{z+}} + v_- \mu_{A^{z-}}.$$

Учитывая, что и в стандартном растворе

$$\mu_3^{cm} = v_+ \mu_{K^{z+}}^{cm} + v_- \mu_{A^{z-}}^{cm},$$

и принимая во внимание уравнение (VII.10), получаем

$$a_3 = a_+^{v_+} \cdot a_-^{v_-}.$$

Здесь a_+ и a_- — активности катиона K^{z+} и аниона A^{z-} соответственно. Экспериментально удастся определить активность небольшого числа ионов — только тех, для которых известны соответствующие ионоселективные электроды, например, активности иона водорода и иона фтора. Поэтому при описании свойств растворов электролитов используют понятие средней активности

$$a_{\pm} = \left(a_+^{v_+} a_-^{v_-} \right)^{\frac{1}{v_+ + v_-}},$$

которая связана с a_3 соотношением

$$a_3 = a_{\pm}^{(v_+ + v_-)}. \quad (\text{VII.11})$$

Отклонение свойств реального раствора от идеального обычно характеризуют коэффициентом активности

$$\gamma_3 = \frac{a_3}{\tilde{m}_3}. \quad (\text{VII.12})$$

Здесь \tilde{m}_3 — моляльность электролита. Используя подобные соотношения для ионов

$$a_+ = \gamma_+ \tilde{m}_+ = \gamma_+ v_+ \tilde{m};$$

$$a_- = \gamma_- \tilde{m}_- = \gamma_- v_- \tilde{m},$$

среднюю активность можно выразить следующим образом:

$$a_{\pm} = \gamma_{\pm} v_{\pm} \tilde{m}, \quad (\text{VII.13})$$

где $\gamma_{\pm} = \sqrt[v_+ + v_-]{\gamma_+^{v_+} \gamma_-^{v_-}}$ — средний коэффициент активности; v_{\pm} — средний стехиометрический коэффициент:

$$v_{\pm} = \sqrt[v_+ + v_-]{v_+^{v_+} \cdot v_-^{v_-}}, \quad v = v_+ + v_-. \quad (\text{VII.14})$$

Аналогичные соотношения получаются и при других способах выражения концентрации электролита. Во всех концентрационных шкалах коэффициенты активности при бесконечном разбавлении раствора становятся

ся равными единице, так как при этом ион-ионное взаимодействие стремится к нулю и раствор становится идеальным. Этим свойством удобно пользоваться для установления связи между коэффициентами активности в разных концентрационных шкалах. Например,

$$f_{\pm} = \gamma_{\pm} \cdot \frac{\tilde{m}}{c} \cdot \frac{c^{\infty}}{\tilde{m}^{\infty}}. \quad (\text{VII.15})$$

Здесь f_{\pm} – средний коэффициент активности электролита, когда его концентрация выражается молярностью, c^{∞} и \tilde{m}^{∞} – концентрации в бесконечно разбавленном растворе. Из определения c и \tilde{m} следует

$$\frac{c}{\tilde{m}} = \frac{d}{1 + 0,001 \tilde{m} M}, \quad (\text{VII.16})$$

где d – плотность раствора, г/см³; M – молярная масса электролита, г/моль.

Поскольку $\frac{c^{\infty}}{\tilde{m}^{\infty}} = d$, окончательно будем иметь

$$f_{\pm} = \gamma_{\pm} \frac{d \cdot \tilde{m}}{c}, \quad (\text{VII.17})$$

где d – плотность растворителя.

При переходе от бесконечно разбавленных растворов к концентрированным средний коэффициент активности электролита сначала уменьшается вследствие электростатического притяжения между ионами и при некоторой концентрации становится минимальным; при дальнейшем повышении концентрации, когда существенную роль начинает играть сила отталкивания, γ_{\pm} увеличивается, и, когда силы притяжения и отталкивания уравновесятся, он становится равным 1. В очень концентрированных растворах силы отталкивания становятся преобладающими и $\gamma_{\pm} > 1$ (табл. VII.1).

Таблица VII.1

Средний коэффициент активности MnCl_2 в растворах разной концентрации

c , г-экв/л	0,1	0,4	0,8	2,0	3,0	5,0
f_{\pm}	0,516	0,442	0,445	0,668	0,934	1,55

Коэффициенты активности ионов электролита зависят от электрических зарядов всех ионов раствора, включая ионы, вносимые посторонними электролитами. Для характеристики этой зависимости используется *правило ионной силы Льюиса и Рэндала*. Ионной силой раствора называется полусумма произведений концентраций ионов на квадрат их валентности:

$$I_c = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2, \quad (\text{VII.18})$$

или

$$I_{\tilde{m}} = \frac{1}{2} \sum \tilde{m}_i z_i^2. \quad (\text{VII.19})$$

Правило ионной силы: средний коэффициент активности данного электролита одинаков во всех разбавленных растворах с равной ионной силой. Этот закон точен при $\tilde{m} < 0,02$, но приближенно им можно пользоваться до $\tilde{m} = 0,2$.

Зависимость среднего коэффициента активности от величины ионной силы определяется уравнением

$$\lg \gamma_{\pm} = -h \sqrt{I_m} \quad \text{или} \quad \lg f_{\pm} = -h' \sqrt{I_c}, \quad (\text{VII.20})$$

где h, h' — коэффициенты пропорциональности.

Таким образом, для реальных растворов электролитов в уравнении константы диссоциации, выражающем химическое равновесие, концентрации должны быть заменены активностями. Так, для реакции $KA = K^+ + A^-$ константа диссоциации запишется следующим образом:

$$K_d = \frac{a_{K^+} a_{A^-}}{a_{KA}} = K_{d(\tilde{m})} \frac{\gamma_{K^+} \gamma_{A^-}}{\gamma_{KA}} = K_{d(\tilde{m})} \gamma_{\pm}^n. \quad (\text{VII.21})$$

Произведение растворимости для соединения KA примет вид

$$L(a) = a_{(K^+)} a_{(A^-)} = L_{(\tilde{m})} \gamma_{\pm}^v. \quad (\text{VII.22})$$

Пример 3. Определить активность $BaCl_2$ в 0,1-моляльном растворе, если $\gamma_{\pm} = 0,501$.

Активность $BaCl_2$ определяем по формуле (VII.11), используя соотношения (VII.13) и (VII.14).

$$\begin{aligned} v_{\pm} &= \sqrt[3]{1 \cdot 2^2} = 4^{1/3}; \\ a_s &= a_{\pm}^3 = (m v_{\pm} \cdot \gamma_{\pm})^3 = (0,1 \cdot 4^{1/3} \cdot 0,501)^3 = 5,03 \cdot 10^{-4}. \end{aligned}$$

Пример 4. Определить средний коэффициент активности $NaCl$ и ионную силу раствора с концентрацией $NaCl$ 0,5 моль/л, подкисленную серной кислотой до концентрации 0,01 моль/л; $h = 0,509$ (моль/л) $^{-1/2}$.

Ионную силу раствора определяем по уравнению (VII.18):

$$I_c = \frac{1}{2} \cdot (0,5 \cdot 1 + 0,5 \cdot 1 + 2 \cdot 0,01 \cdot 1 + 0,01 \cdot 2^2) = 0,53 \text{ моль/л}.$$

Средний коэффициент активности рассчитываем по формуле (VII.20)

$$\lg f_{\pm} = -0,509 \cdot \sqrt{0,53} = -0,37;$$

$$f_{\pm} = 0,426.$$

24.4. Электростатическая теория сильных электролитов

Основы электростатической теории сильных электролитов разработаны П.Дебаем и Э.Гюккелем в 1923 г. Они исходили из предположения, что в растворе имеет место присущий ионным кристаллам ближний порядок в расположении ионов: каждый ион окружен преимущественно ионами противоположного знака. Для решения задачи о распределении и взаимодействии ионов в растворах электролитов в модели Дебая и Гюккеля выбирается один ион (центральный), который принимается неподвижным, и рассматривается распределение остальных ионов вокруг центрального иона. Характер этого распределения обусловлен двумя факторами: электростатическим взаимодействием центрального иона с окружающими его ионами и тепловым движением ионов. Электростатическое взаимодействие способствует концентрированию вокруг центрального иона преимущественно ионов противоположного знака, а тепловое движение противодействует этому. Действие этих факторов приводит к образованию вокруг центрального иона облака зарядов, которое называют ионной атмосферой. Плотность заряда ионной атмосферы уменьшается по мере удаления от центрального иона. Общий заряд ионной атмосферы из-за электронейтральности раствора в целом по абсолютной величине равен заряду центрального иона и противоположен ему по знаку.

В теории Дебая-Гюккеля предполагается, что отклонение реального раствора от идеального обусловлено энергией взаимодействия центрального иона с ионной атмосферой. Для оценки этой величины необходимо определить потенциал, который создает ионная атмосфера в месте расположения центрального иона. Рассчитать его можно, используя принцип суперпозиции (наложения) электрических полей, по формуле

$$\psi = \psi_u + \psi_a, \quad (\text{VII.23})$$

где ψ – потенциал среды на расстоянии r от центрального иона; ψ_u – потенциал, создаваемый центральным ионом, а ψ_a – потенциал, создаваемый ионной атмосферой.

Для определения ψ и ψ_u в первом приближении исходят из следующих допущений: электролит считается полностью диссоциированным ($\alpha=1$); раствор рассматривается как непрерывная среда с диэлектрической проницаемостью, равной диэлектрической проницаемости чистого растворителя; ионы имеют точечный заряд и взаимодействуют только по закону Кулона; распределение ионов вокруг центрального подчиняется статистике Максвелла-Больцмана.

Согласно этим допущениям

$$\psi_u = \int_r^{\infty} f dr = \int_r^{\infty} \frac{z_i e}{4\pi\epsilon_0 \epsilon r^2} dr = \frac{z_i e}{4\pi\epsilon_0 \epsilon r}. \quad (\text{VII.24})$$

Здесь f — сила, с которой центральный ион с зарядом $z_i e$ действует на единичный заряд, находящийся от него на расстоянии r , то есть напряженность поля, создаваемого центральным ионом. По закону Кулона

$$f = \frac{z_i e}{4\pi\epsilon_0 \epsilon r^2},$$

где $\epsilon_0 = \epsilon_a$ — абсолютная диэлектрическая проницаемость раствора, Ф/м; $\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12}$ Ф/м. — диэлектрическая проницаемость вакуума, называемая также *электрической постоянной*; ϵ — относительная диэлектрическая проницаемость (величина безразмерная, например для воды при 20°C равная 81). Относительная диэлектрическая проницаемость показывает во сколько раз сила взаимодействия зарядов в диэлектрике меньше, чем в вакууме из-за экранизации зарядов молекулами среды.

Потенциал раствора ψ на расстоянии r от центрального иона, в соответствии с приведенными допущениями, определяется из уравнения Пуассона:

$$\frac{d^2 \psi}{dr^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{d\psi}{dr} = -\frac{\rho}{\epsilon_0 \epsilon}, \quad (\text{VII.25})$$

которое представлено в сферических координатах, так как ионная атмосфера обладает шаровой симметрией. В уравнении (VII.25) ρ — плотность заряда ионной атмосферы, являющаяся функцией r .

Для определения ρ рассмотрим малый объем dV ионной атмосферы на расстоянии r от центрального иона, и определим заряд этого объема. В объеме dV содержатся в общем случае ионы разного сорта с локальной концентрацией n_i ионов/м³. Если заряд i -го иона с учетом знака равен $z_i e$, то полный заряд объема dV будет $(\sum n_i z_i e) \cdot dV$. Разделив это число на величину объема, получим плотность заряда:

$$\rho = \sum n_i z_i e. \quad (\text{VII.26})$$

По уравнению Максвелла-Больцмана локальная концентрация связана со средней объемной $n_{i,0}$ уравнением

$$n_i = n_{i,0} \exp \left\{ -\frac{z_i e \psi}{kT} \right\}, \quad (\text{VII.27})$$

где $z_i e \psi$ — работа, которую нужно затратить против электрических (кулоновских) сил, чтобы вызвать изменение концентрации иона по сравнению с

$n_{i,0}$. Подставляя значение n_i из уравнения (VII.27) в формулу (VII.26), получаем

$$\rho = \sum n_{i,0} z_i e \cdot \exp \left\{ -\frac{z_i e \psi}{kT} \right\}. \quad (\text{VII.28})$$

Выраженная уравнением (VII.28) зависимость ρ от ψ не позволяет проинтегрировать уравнение (VII.25). Поэтому в теории Дебая-Гюккеля экспоненту в соотношении (VII.28) разлагают в ряд и ограничиваются двумя первыми членами разложения ($e^{-a\psi} \approx 1 - a\psi$):

$$\rho \approx - \left(\frac{e^2}{kT} \sum_{i,j} z_i z_j \right) \psi. \quad (\text{VII.29})$$

При выводе уравнения (VII.29) учитывается, что из-за электронейтральности раствора $\sum n_{i,0} z_i e = 0$. Разложение $\exp \left\{ -\frac{z_i e \psi}{kT} \right\}$ в ряд возможно, если $\frac{z_i e \psi}{kT} \ll 1$, то есть когда энергия электростатического взаимодействия $z_i e \psi$ много меньше энергии теплового движения kT . Это условие выполняется даже при достаточно низкой температуре только для разбавленных растворов.

Заменяя ρ в уравнении (VII.25) его значением из формулы (VII.29), получаем

$$\frac{d^2 \psi}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d\psi}{dr} = \chi^2 \psi, \quad (\text{VII.30})$$

где

$$\chi^2 = \frac{e^2}{\epsilon_0 \epsilon kT} \sum n_{i,0} z_i^2. \quad (\text{VII.31})$$

Решение уравнения (VII.30) имеет вид

$$\psi = \frac{A_1}{r} \exp \{ -\chi r \} + \frac{A_2}{r} \exp \{ \chi r \}. \quad (\text{VII.32})$$

A_1 и A_2 — постоянные интегрирования. Для их определения используются граничные условия. На бесконечно большом расстоянии от центрального иона ($r \rightarrow \infty$) $\psi \rightarrow 0$. Из этого условия следует, что $A_2 = 0$ и

$$\psi = \frac{A_1}{r} \exp \{ -\chi r \}. \quad (\text{VII.33})$$

При бесконечном разбавлении раствора вблизи центрального иона $\psi \approx \psi_u$, то есть потенциал определяется только зарядом центрального иона. Учитывая это, из соотношений (VII.24) и (VII.33) получаем

$$A_1 = \frac{z_1 e}{4\pi\epsilon_0\epsilon}, \quad (\text{VII.34})$$

так как $e^{-\chi r}$ при $r \rightarrow 0$ стремится к единице. Подставляя значение A_1 в формулу (VII.33) для потенциала ψ , окончательно находим

$$\psi = \frac{z_1 e}{4\pi\epsilon_0\epsilon r} \exp\{-\chi r\}. \quad (\text{VII.35})$$

Потенциал, создаваемый атмосферой, определяется из формулы (VII.23) заменой ψ и ψ_u их значениями из уравнений (VII.35) и (VII.24):

$$\psi_a = \psi - \psi_u = \frac{z_1 e}{4\pi\epsilon_0\epsilon r} (e^{-\chi r} - 1). \quad (\text{VII.36})$$

Потенциал, создаваемый ионной атмосферой в месте расположения центрального иона (его называют *потенциалом ионной атмосферы*), равен

$$\psi'_a = \frac{z_1 e}{4\pi\epsilon_0\epsilon} \left[\frac{e^{-\chi r} - 1}{r} \right]_{r \rightarrow 0} = -\frac{z_1 e \chi}{4\pi\epsilon_0\epsilon}, \quad (\text{VII.37})$$

так как при малых значениях r экспонента $e^{-\chi r} \approx 1 - \chi r$.

Уравнение (VII.37) по форме идентично соотношению (VII.24) с той только разницей, что в нем вместо расстояния от центрального иона r фигурирует величина $1/\chi$. Из этой аналогии следует, что ионная атмосфера оказывает на центральный ион такое же действие, какое оказывал бы заряд $(-z_1 e)$, расположенный от центрального иона на расстоянии $1/\chi$. По этой причине $1/\chi$ называют радиусом ионной атмосферы. Чем больше радиус ионной атмосферы, тем слабее взаимодействие центрального иона с его окружением. В соответствии с равенством (VII.31) радиус ионной атмосферы определяется соотношением

$$\frac{1}{\chi} = \left(\frac{\epsilon_0 e k T}{e^2 \sum n_{i,0} z_i^2} \right)^{1/2}, \quad (\text{VII.38})$$

из которого видно, что этот радиус тем больше, чем выше температура и меньше концентрация электролита в растворе.

Химический потенциал i -го иона в растворе равен

$$\mu_i = \mu_i^{\text{CT}} + kT \ln c_i + kT \ln f_i. \quad (\text{VII.39})$$

В этом уравнении c_i - молярность i -го иона в растворе, а f_i - коэффициент активности иона. Последнее слагаемое уравнения (VII.40) характеризует изменение энергии иона при переходе его из идеального раствора в реальный того же состава. В теории Дебая-Гюккеля — это изменение энергии иона определяется электростатическим взаимодействием его с ионной атмосферой, которое, как это следует из соотношений (VII.24) и (VII.37), сводится к кулоновскому взаимодействию двух ионов с зарядами ze и $-ze$, находящихся на расстоянии $1/\chi$. Энергия такого взаимодействия равна

$$-\frac{z_i^2 e^2 \chi}{4\pi\epsilon_0\epsilon}$$

и поровну распределяется между взаимодействующими ионами. Таким образом,

$$kT \ln f_i = -\frac{z_i^2 e^2 \chi}{8\pi\epsilon_0\epsilon} \quad (\text{VII.40})$$

Из соотношения (VII.40) с учетом уравнения (VII.38) следует:

$$\lg f_i = \frac{\ln f_i}{2,3} = -\frac{z_i^2 e^3}{2,3 \cdot 8\pi(\epsilon_0\epsilon kT)^{3/2}} \sqrt{2 \cdot 10^3 N_A I_c} \quad (\text{VII.41})$$

где N_A - число Авогадро, $I_c = 0,5 \sum c_i z_i^2$ - ионная сила раствора, а c_i - концентрация иона, выраженная в моль/л.

Если объединить константы уравнения (VII.41), его можно привести к виду

$$\lg f_i = -1,825 \cdot 10^6 \cdot \frac{z_i^2}{(\epsilon T)^{3/2}} \sqrt{I_c} = -z_i^2 h \sqrt{I_c} \quad (\text{VII.42})$$

Здесь число 1,825 имеет размерность $K^{3/2}(\text{моль/л})^{-1/2}$, а постоянная h - $(\text{моль/л})^{-1/2}$.

Средний коэффициент активности электролита равен

$$f_{\pm} = \left(f_+^{\nu_+} f_-^{\nu_-} \right)^{1/(\nu_+ + \nu_-)} \quad (\text{VII.43})$$

Подставляя в эту формулу значения f_i из уравнения (VII.42), получаем соотношение

$$\lg f_{\pm} = -h \sqrt{I_c} \frac{\nu_+ z_+^2 + \nu_- z_-^2}{\nu_+ + \nu_-} \quad (\text{VII.44})$$

которое с учетом условия электронейтральности

$$\nu_+ z_+ = -\nu_- z_-$$

преобразуется в формулу

$$\lg f_{\pm} = -|z_+ z_-| h \sqrt{I}, \quad (\text{VII.45})$$

известную как *предельный закон Дебая-Гюккеля*. Формула (VII.45) позволяет оценить применимость теории Дебая-Гюккеля к растворам сильного электролита из сравнения рассчитанных значений f_{\pm} с найденными экспериментально. При этом следует учитывать, что уравнение (VII.45) позволяет рассчитать коэффициент активности электролита, когда его концентрация выражена в молярных долях. Опытным путем обычно получают γ_{\pm} , так как концентрацию выражают моляльностью. Коэффициенты f_{\pm} и γ_{\pm} связаны соотношением

$$f_{\pm} = \gamma_{\pm} (1 + 0,001 M_0 \tilde{m}), \quad (\text{VII.46})$$

в котором M_0 - молярная масса растворителя.

Опыт показывает, что уравнение (VII.46) справедливо лишь для разбавленных растворов, $\tilde{m} < 0,01$. Однако уже это следует признать большим успехом теории Дебая-Гюккеля, так как предельный закон не содержит эмпирических параметров. Для разработки теории более концентрированных растворов необходимо исключить перечисленные выше допущения, положенные в основу модели раствора первого приближения. Дебай и Гюккель показали, что только учет размеров ионов (отказ от предположения о точечных размерах) позволяет распространить предельный закон на растворы с концентрацией до $\tilde{m} = 0,1$.

Пример 5. Рассчитать средний коэффициент активности MgSO_4 в водном растворе с концентрацией MgSO_4 1 ммоль/л при 298K. Диэлектрическая проницаемость воды равна 78,3 Ф/м.

Средний коэффициент активности MgSO_4 рассчитываем по формуле (VII.45).

$$h = 1,825 \cdot 10^6 (\epsilon T)^{-3/2} = 1,825 \cdot 10^6 (78,3 \cdot 298)^{-3/2} = 0,512 (\text{моль} / \text{л})^{-1/2};$$

$$I = \frac{1}{2} (0,001 \cdot 2^2 + 0,001 \cdot 2^2) = 0,004 \text{ моль} / \text{л};$$

$$\lg f_{\pm} = -2 \cdot 2 \cdot 0,512 \cdot \sqrt{0,004} = -0,130; f_{\pm} = 0,741.$$

25. НЕРАВНОВЕСНЫЕ ЯВЛЕНИЯ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Раствор электролита находится в равновесном состоянии, если в любых макроскопических элементах объема интенсивные свойства (температура, давление, концентрация, электрический потенциал) имеют одинаковые значения. При наличии градиента интенсивного свойства в растворе возникают процессы, приводящие к его выравниванию.

В данной главе будут рассмотрены процессы движения заряженных частиц в растворах при наличии градиентов электрического и химического потенциалов, а также возникающие при этом эффекты.

25.1. Химическое действие электрического тока. Законы Фарадея

Многие химические реакции можно считать совокупностью процессов окисления и восстановления, когда атомы одних веществ окисляются (отдают электроны), а других – восстанавливаются (принимают электроны). Например, простейшая реакция взаимодействия металлического цинка с водным раствором сернокислой меди



с физической точки зрения представляет собой переход электронов от восстановителя к окислителю:

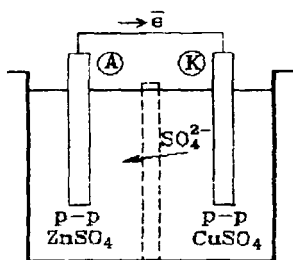


Рис. VII.1. Схема электрохимической системы (гальванический элемент), в которой протекает реакция (VII.48)

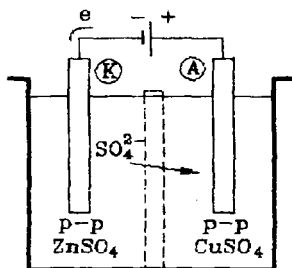


Рис. VII.2. Схема электрохимической системы (электролизер), в которой протекает реакция (VII.51)

Рассматриваемую реакцию можно осуществить другим путем, разделив пространственно окислитель и восстановитель и передавая электроны с помощью металлических проводников (рис. VII.1); для протекания реакции, кроме переноса электронов, должен быть организован и поток анионов, SO_4^{2-} , так как электрическая цепь должна быть замкнутой. Реакции, осуществленные таким способом, называются *электрохимическими*, а система, состоящая из электролитов (ионных проводников) и электродов — электронных проводников, находящихся в контакте с электролитами, — *электрохимической цепью*. Устройство, в котором осуществляется электрохимический процесс, называется *электрохимической ячейкой*.

Существует два типа электрохимических систем. В одних, – химических источниках тока (*гальванических элементах*), – производится электрическая энергия в результате самопроизвольно протекающих электрохимических реакций. Пример такой цепи приведен на рис. VII.1. Здесь левый (цинковый) электрод посылает электроны, образующиеся по реакции (VII.49), во внешнюю цепь. Он называется *анодом*. Правый (медный) электрод принимает электроны по реакции (VII.50) и называется *катодом*. В гальваническом элементе анод является отрицательным электродам, а катод – положительным.

Электрохимическая система другого типа является преобразователем электрической энергии в химическую. Такая система, в которой химические превращения протекают за счет электрической энергии, называется *электролизером*, а процесс преобразования – *электролизом*. Пример электролизера приведен на рис. VII.2. В этой цепи осуществляется реакция



обратная реакции (VII.48). На цинковом электроде протекает процесс восстановления



а на медном – окисления



Цинковый электрод является катодом. Он подсоединен к отрицательному полюсу внешнего источника электрического тока. Медный электрод – анод, в данном случае положительно заряженный электрод.

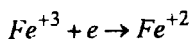
Заметим, что в любой цепи катодом называют электрод, на котором протекает реакция восстановления, а анодом – электрод, на котором идет окисление.

Выражениями закона сохранения вещества применительно к электрохимическим превращениям на электродах являются *законы Фарадея* (законы электролиза).

Первый закон Фарадея. Количество вещества, прореагировавшего (выделившегося или разложившегося) при электролизе, прямо пропорционально количеству электричества, пропущенного через электрохимическую систему.

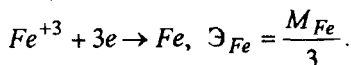
Второй закон Фарадея. При пропускании одного и того же количества электричества через разные электролиты количества прореагировавших веществ прямо пропорциональны их эквивалентным массам.

Эквивалентная масса вещества при электролизе равна его молекулярной массе, деленной на число электронов, участвующих в процессе. Например, при протекании реакции



эквивалентная масса железа составит $\mathcal{E}_{Fe} = \frac{M_{Fe}}{1} = Me_{Fe}$,

а в случае реакции



Эквивалентная масса электролита $K_{v+}^{z+} A_{v-}^{z-}$

$$\mathcal{E}_{KA} = \frac{M_{KA}}{z_+ \cdot v_+} = \frac{M_{KA}}{|z_- \cdot v_-|}.$$

Оба закона Фарадея объединяются в следующую математическую формулу:

$$m_i = \frac{1}{F} q \mathcal{E}_i = \frac{1}{F} I t \cdot \mathcal{E}_i, \quad (\text{VII.54})$$

где m_i — масса i -го вещества, прореагировавшего при электролизе; \mathcal{E}_i — его эквивалентная масса; I — сила тока; t — время пропускания тока; $q=It$ — количество пропущенного электричества; $1/F$ — коэффициент пропорциональности. Величина F называется *числом Фарадея* и определяет количество электричества, необходимого для выделения (разложения) при электролизе одного *z-экв* вещества:

$$F = N_A e = 1,60219 \cdot 10^{-19} \cdot 6,022045 \cdot 10^{23} = 96487 \text{ Кл/моль} = 26,8 \text{ Ач/моль}.$$

Здесь e — заряд электронов, N_A — число Авогадро.

В практике наблюдаются отклонения величин материального эффекта электролиза от теоретически рассчитанных по уравнению (VII.54). Причин таких отклонений две. Первая связана с протеканием на электроде не одной, а нескольких электрохимических реакций. Для учета влияния параллельных реакций используется понятие *выхода по току*. Эта величина определяет долю количества электричества, приходящегося на интересующую нас электродную реакцию:

$$B_i = \frac{q_i}{\sum q_i} = \frac{m_i^{\text{практ.}}}{m_i^{\text{теор.}}}.$$

Второй причиной является наличие смешанной ионно-электронной проводимости в растворах электролитов. В этом случае часть электричества переносится через электролит электронами, не вызывая химического превращения. Для количественных расчетов таких систем по законам Фарадея необходимо знать число переноса электронов t_e (долю электричества, переносимого электронами).

С учетом названных причин количество прореагировавшего вещества определяется формулой

$$m_i^{практ.} = B_i(1 - t_e) \cdot \frac{1}{F} \cdot It\Theta_i. \quad (\text{VII.55})$$

Закономерности электролиза широко используются в производственной практике для получения металлов, их очистки, нанесения на изделия защитных и декоративных покрытий, полирования поверхности изделий, а также для анализа веществ, определения состава электролита или содержания в нем металлических ионов (электроанализ, кулонометрия).

Пример 6. Железный катод, общая поверхность которого равна 1000 см^2 , опущен в раствор соли цинка. Какой толщины достигнет слой цинка, выделившегося на катоде за 30 мин, если средняя плотность тока $3,5 \text{ А/дм}^2$? Плотность цинка $7,15 \text{ г/см}^3$.

Чтобы по формуле (VII.54) рассчитать массу выделившегося на железе цинка, нужно определить силу тока и эквивалентную массу цинка. Плотность тока (i) — это сила тока, приходящаяся на единицу поверхности электрода: $i = I/\omega$.

Из этого соотношения следует

$$I = i \cdot \omega = 3,5 \text{ А/дм}^2 \cdot 10 \text{ дм}^2 = 35 \text{ А}.$$

Цинк в растворе находится в форме катиона Zn^{+2} . При электролизе образуется металлический цинк по реакции $\text{Zn}^{+2} + 2e \rightarrow \text{Zn}$.

Следовательно, эквивалентная масса цинка $\mathcal{E}_{\text{Zn}} = \frac{M_{\text{Zn}}}{2} = \frac{65,37}{2} = 32,685 \text{ г}.$

Масса выделившегося цинка $m_{\text{Zn}} = \frac{35 \text{ А} \cdot 1800 \text{ с} \cdot 32,685 \text{ г}}{96487 \text{ Кл}} = 21,34 \text{ г}.$

Объем выделившегося цинка $V = \frac{m_{\text{Zn}}}{d_{\text{Zn}}} = \frac{21,34 \text{ г}}{7,15 \text{ г/см}^3} = 2,985 \text{ см}^3.$

При площади электрода 1000 см^2 толщина слоя цинка составит

$$\delta = \frac{V}{\omega} = \frac{2,985 \text{ см}^3}{1000 \text{ см}^2} = 2,985 \cdot 10^{-3} \text{ см}.$$

25.2. Перенос вещества в электрохимических системах

Перенос вещества между электродами в электрохимических системах может осуществляться: в результате переноса ионов электрическим током (миграция), диффузией, конвекцией и термодиффузией.

При наложении на электролит электрического поля с напряженностью $\Delta\phi/l$ (рис. VII.3) ион с зарядом $z_i e$ под действием силы

$F_{эл(i)} = z_i e \frac{\Delta\phi}{l}$ начинает равноускоренное движение. С увеличением скорости движения иона v_i возрастает сила сопротивления среды

$$F_{с(i)} = k_i \cdot v_i.$$

Через короткий промежуток времени (порядка микросекунд) эти, направленные навстречу друг другу, силы становятся равными по величине:

$$F_{эл(i)} = F_{с(i)},$$

и ион движется с постоянной скоростью:

$$v_i = \frac{z_i e}{k_i} \cdot \frac{\Delta \varphi}{l} = u_i^0 \cdot \frac{\Delta \varphi}{l}. \quad (\text{VII.56})$$

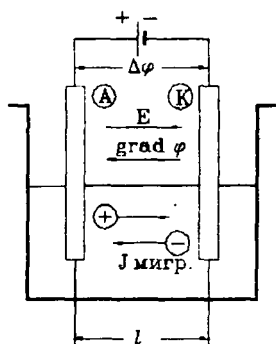
В формуле (VII.56) величина u_i^0 характеризует только i -ый ион и называется *электрической подвижностью*. Она определяет среднюю скорость перемещения иона при единичной напряженности электрического поля ($\Delta \varphi / l = 1 \text{ В/м}$). Размерности скорости движения иона и подвижности иона соответственно: $[v_i] = \text{м/с}$, $[u_i^0] = \text{м}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$.

В неподвижном растворе при отсутствии градиента температуры перенос вещества осуществляется *миграцией* и *диффузией ионов*. Поток диффузии, то есть число молей ионов, прошедших через единичное сечение в единицу времени, пропорционален градиенту концентрации ионов c_i :

$$J_i^{\text{диф.}} = -D_i \text{grad} c_i,$$

где D_i - коэффициент диффузии иона, $\text{м}^2/\text{с}$. Поток миграции пропорционален концентрации ионов c_i и градиенту электрического потенциала φ :

$$J_i^{\text{мигр.}} = - \frac{z_i}{|z_i|} u_i^0 c_i \text{grad} \varphi, \quad (\text{VII.57})$$



где $\frac{z_i}{|z_i|}$ - отношение, учитывающее, что направление движения катионов совпадает с направлением напряженности E электрического поля и противоположно градиенту электрического потенциала ($E = -\text{grad} \varphi$, рис. VII.3).

Общий поток ионов i -го сорта

$$J_i = -D_i \text{grad} c_i - \frac{z_i}{|z_i|} u_i^0 c_i \text{grad} \varphi. \quad (\text{VII.58})$$

Рис. VII.3. Схема потоков миграции ионов в электролите

Он создается действующей на ион силой, определяемой суммой градиентов химического и электрического потенциалов, которая называется *градиентом электрохимического потенциала* ($\bar{\mu}$). В расчете на 1 моль ионов с зарядом z_i :

$$\text{grad} \bar{\mu}_i = \text{grad} \mu_i + z_i F \text{grad} \varphi. \quad (\text{VII.59})$$

При электрохимическом равновесии $\text{grad} \bar{\mu}_i = 0$ и

$$\text{grad} \mu_i = -z_i F \text{grad} \varphi. \quad (\text{VII.60})$$

В этом случае поток диффузии "уравновешивается" потоком миграции $J_i^{диф.} = J_i^{мigr.}$ и общий поток $J=0$.

В разбавленных растворах $\mu_i = \mu_i^{cm} + RT \ln c_i$ и $RT \text{grad} c_i = -z_i F \text{grad} \phi$. Из этих соотношений и уравнения (VII.58) при условии, что $J_i = 0$, следует, что в разбавленных растворах электролитов

$$u_i^0 = \frac{F}{RT} |z_i| D_i, \quad (\text{VII.61})$$

где F - число Фарадея; R - универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К); T - температура, К. Из уравнения (VII.61) видно, что электрическая подвижность иона тем выше, чем больше его коэффициент диффузии в растворе электролита.

При диффузии в растворах катионы и анионы движутся в одном направлении, задаваемым градиентом концентрации электролита. Электрическая нейтральность раствора при этом не нарушается.

Рассмотрим диффузию электролита $K_v A_v$, полностью продиссоциированного на ионы K^{z+} и A^{z-} , через проницаемую для ионов мембрану

из области раствора с концентрацией c_1 в область с концентрацией c_2 ($c_1 > c_2$) (рис. VII.4). Если коэффициенты диффузии катионов и анионов одинаковы, то процесс ничем не отличается от обычной диффузии незаряженных частиц. Однако, если они не равны, например, $D_+ > D_-$, то в начале процесса диффузии анионы A^{z-} будут перемещаться слева направо быстрее, чем катионы K^{z+} . Произойдет пространственное разделение зарядов (правый раствор зарядится более отрицательно) и возникнет электрическое поле, которое будет ускорять движение катионов K^{z+} и замедлять движение анионов A^{z-} . Через некоторый промежуток времени скорости катионов и анионов выравниваются ($v_+ = v_-$) и можно говорить об общем потоке электролита. Этот поток подобен диффузии недиссоциированных молекул $K_v A_v$ с той разницей, что в этом случае между областями с разными концентрациями устанавливается стационарная разность потенциалов, которая называется диффузионным потенциалом $\Delta \phi_{диф.}$

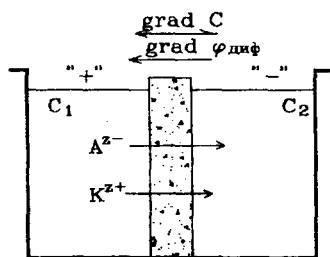


Рис. VII.4. Схема диффузии электролита через мембрану при $C_1 > C_2$ и $D_+ > D_-$.

Через некоторый промежуток времени скорости катионов и анионов выравниваются ($v_+ = v_-$) и можно говорить об общем потоке электролита. Этот поток подобен диффузии недиссоциированных молекул $K_v A_v$ с той разницей, что в этом случае между областями с разными концентрациями устанавливается стационарная разность потенциалов, которая называется диффузионным потенциалом $\Delta \phi_{диф.}$

Величина диффузионного потенциала связана с коэффициентами диффузии ионов и концентрациями соотношением

$$\Delta\varphi_{\text{оиф}} = \varphi_2 - \varphi_1 = \frac{D_- - D_+}{z_+ D_+ + |z_-| D_-} \cdot \frac{RT}{F} \ln \frac{c_2}{c_1}. \quad (\text{VII.62})$$

При вычислении $\Delta\varphi_{\text{оиф}}$ на границе раздела концентрированных растворов концентрации в формуле (VII.62) следует заменить на активности. Из формулы (VII.62) видно, что при $D_- = D_+$ $\Delta\varphi_{\text{оиф}} = 0$. На практике такое условие реализуется введением между растворами различной концентрации «электролитического мостика» – раствора электролита с одинаковыми коэффициентами диффузии катиона и аниона (например, водного раствора KCl).

Во многих реальных электрохимических системах раствор электролита принудительно перемешивается. Возникающий при перемешивании конвективный поток вещества приводит к тому, что концентрация электролита одинакова во всем объеме. Исключение составляет тонкий пограничный слой у поверхности электрода, в котором локализуется перепад концентраций. Толщина пограничного слоя может колебаться от нескольких миллиметров до сотых долей миллиметра, что определяется режимом течения жидкости (ламинарным или турбулентным) и формой электродов. Из-за незначительной толщины пограничного слоя градиент концентрации в нем достигает больших значений, а это приводит к быстрому переносу вещества к поверхности электрода путем молекулярной диффузии через пограничный слой.

Термодиффузия возникает при наличии перепада температур в растворе электролита. Неравномерный нагрев может быть вызван прохождением тока через объемы раствора различной концентрации и тепловыми эффектами электродных реакций. Однако образующийся таким образом перепад температур незначителен (до 2°C) и не оказывает заметного влияния на процессы переноса.

Пример 7. Коэффициент диффузии электролита связан с коэффициентами диффузии ионов зависимостью $D_0 = \frac{(z_+ + |z_-|)D_+ D_-}{z_+ D_+ + |z_-| D_-}$. Определите коэффициент диффузии соляной кислоты в разбавленном растворе при 25°C, если электрические подвижности ионов H^+ и Cl^- в этих условиях соответственно равны $3,62 \cdot 10^{-3}$ и $7,91 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$.

Предварительно рассчитаем коэффициенты диффузии ионов H^+ и Cl^- по формуле (VII.61):

$$\begin{aligned} D_+ &= \frac{u_+^0 \cdot RT}{z_+ \cdot F} = \frac{3,62 \cdot 10^{-3} \cdot 8,314 \cdot 298}{1 \cdot 96487} = 9,3 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}; \\ D_- &= \frac{u_-^0 \cdot RT}{|z_-| \cdot F} = \frac{7,91 \cdot 10^{-4} \cdot 8,314 \cdot 298}{1 \cdot 96487} = 2,03 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}; \\ D_0 &= \frac{(1+1) \cdot 9,3 \cdot 10^{-5} \cdot 2,03 \cdot 10^{-5}}{1 \cdot 9,3 \cdot 10^{-5} + 1 \cdot 2,03 \cdot 10^{-5}} = 3,3 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}. \end{aligned}$$

Пример 8. Каково должно быть соотношение между активностями HCl в двух растворах при 291К, чтобы диффузионный потенциал, возникший на их границе, был равен $(-0,1)В$? Электрические подвижности ионов

$$u_{H^+}^0 = 3,25 \cdot 10^{-7} \text{ м}^2 / В \cdot с \text{ и } u_{Cl^-}^0 = 6,79 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2 / В \cdot с.$$

Соотношение между активностями HCl a_2/a_1 определяем по уравнению (VII.62), заменив в нем отношение c_2/c_1 отношением активностей, предварительно вычислив коэффициенты диффузии ионов H^+ и Cl^- по формуле (VII.61).

$$D_+ = \frac{u_+^0 \cdot RT}{z_+ \cdot F} = \frac{3,25 \cdot 10^{-7} \cdot 8,314 \cdot 291}{1 \cdot 96487} = 8,15 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2 / с,$$

$$D_- = \frac{u_-^0 \cdot RT}{|z_-| \cdot F} = \frac{6,79 \cdot 10^{-8} \cdot 8,314 \cdot 291}{1 \cdot 96487} = 1,70 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2 / с,$$

$$\ln \frac{a_2}{a_1} = \Delta \varphi_{\text{диф}} \cdot \frac{z_+ D_+ + |z_-| D_-}{D_- - D_+} \cdot \frac{F}{RT} = (-0,1) \cdot \frac{1 \cdot 8,15 \cdot 10^{-9} + 1 \cdot 1,70 \cdot 10^{-9}}{1,70 \cdot 10^{-9} - 8,15 \cdot 10^{-9}} \cdot \frac{96487}{8,314 \cdot 291} = 6,09,$$

$$a_2 / a_1 = 441.$$

25.3. Электропроводность растворов электролитов

Удельная электропроводность. Электропроводностью L называют величину, обратную электрическому сопротивлению. Удельная электропроводность χ - это величина, обратная удельному электрическому сопротивлению:

$$L = \frac{1}{R}; \quad \chi = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{R} \cdot \frac{l}{\omega} = L \cdot \frac{l}{\omega}. \quad (\text{VII.63})$$

В этих формулах ω (м^2) и l (м) - площадь сечения и длина проводника электрического тока: R (Ом) и ρ ($\text{Ом} \cdot \text{м}$) - общее и удельное электрическое сопротивление.

Удельной электропроводностью раствора называется электрическая проводимость 1 м^3 раствора, заключенного между двумя параллельными электродами, имеющими площадь по 1 м^2 и расположенными на расстоянии 1 м друг от друга. Она имеет размерность $1/\text{Ом} \cdot \text{м}$ или $\text{См}/\text{м}$ (См - Сименс). Удельная электропроводность зависит от числа носителей заряда, поэтому с увеличением концентрации электролита χ вначале возрастает, что отвечает увеличению числа ионов в растворе. Од-

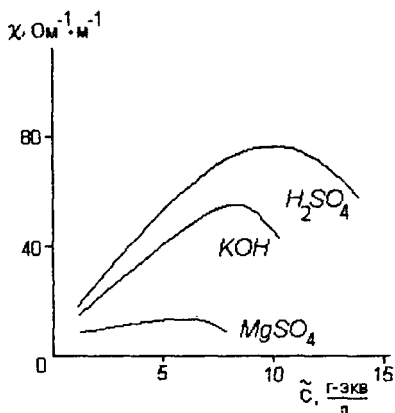


Рис. VII.5. Зависимость удельной электропроводности от концентрации водных растворов сильных электролитов

нако, чем больше ионов в растворе, тем сильнее проявляется взаимодействие между ними, приводящее к замедлению движения ионов, а также к их ассоциации. Поэтому почти всегда зависимость удельной электропроводности от концентрации проходит через максимум (рис. VII.5). Чтобы устранить влияние диффузии при измерении электропроводности используют переменный ток. В этом случае ионы колеблются возле некоторого среднего положения и $\text{grad} \mu_i = 0$.

Пример 9. Сосуд для измерения электропроводности наполнен насыщенным раствором AgCl . Поверхность каждого электрода равна 4 см^2 , расстояние между ними $0,7 \text{ см}$. Сопротивление слоя раствора между электродами равно $72,9 \text{ кОм}$. Определить удельную электропроводность раствора и удельную электропроводность электролита AgCl . Удельная электропроводность воды равна $1,16 \cdot 10^{-4} \text{ См/м}$.

Удельную электропроводность насыщенного раствора AgCl рассчитываем по формуле (VII.63):

$$\chi_{p-p} = \frac{1}{R} \cdot \frac{l}{\omega} = \frac{1}{72900 \text{ Ом}} \cdot \frac{0,7 \cdot 10^{-2} \text{ м}}{4 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2} = 2,4 \cdot 10^{-4} \text{ См/м}.$$

Для определения удельной электропроводности электролита используем соотношение

$$\chi_{p-p} = \chi_{\text{эл}} + \chi_{\text{воды}}.$$

Откуда

$$\chi_{\text{эл}} = \chi_{p-p} - \chi_{\text{воды}} = 2,4 \cdot 10^{-4} - 1,16 \cdot 10^{-4} = 1,24 \cdot 10^{-4} \text{ См/м}.$$

Эквивалентная электропроводность. Чтобы выделить эффекты ион-ионного взаимодействия, удельную электропроводность χ делят на концентрацию ионов в растворе. Это позволяет установить зависимость электропроводности от индивидуальных свойств ионов, а не от их числа.

Обозначим через \tilde{c} концентрацию электролита в г-экв/л. Она связана с концентрацией электролита c (моль/л) соотношением

$$\tilde{c} = |v_i z_i| c, \quad (\text{VII.64})$$

где z_i - заряд иона; v_i - количество ионов этого сорта в молекуле электролита. Величина

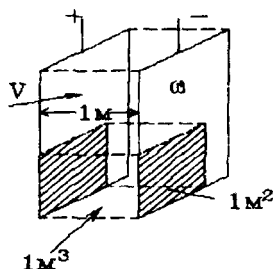


Рис. VII.6. Схема, иллюстрирующая соотношение между χ и λ .

$$V = \frac{1}{10^3 \tilde{c}} = \frac{1}{10^3 |v_i z_i| c} \quad (\text{VII.65})$$

представляет собой объем в м^3 , в котором содержится 1 г-экв электролита (разведение раствора). Умножив удельную электропроводность на разведение раствора, получаем

$$\lambda = \chi V = \frac{\chi}{|v_i z_i| c \cdot 10^3}, \text{ См} \cdot \text{м}^2 / \text{г-экв}. \quad (\text{VII.66})$$

Величина λ называется эквивалентной электропроводностью и представляет собой электропроводность объема раствора, содержащего 1 г-экв растворенного вещества и находящегося между двумя параллельными электродами, которые расположены друг от друга на расстоянии 1 м (рис. VII.6).

Если бы поток миграции не зависел от ион-ионного взаимодействия, при всех концентрациях электролита эквивалентная электропроводность оставалась бы постоянной. Действительно, с уменьшением концентрации раствора увеличивается объем V , содержащий 1 г-экв электролита и, следовательно, уменьшение числа носителей электричества при разведении раствора компенсируется увеличением поперечного сечения ω (см. рис. VII.6.) проводника. В реальных системах поток миграции зависит от ион-ионного взаимодействия, поэтому и эквивалентная электропроводность зависит

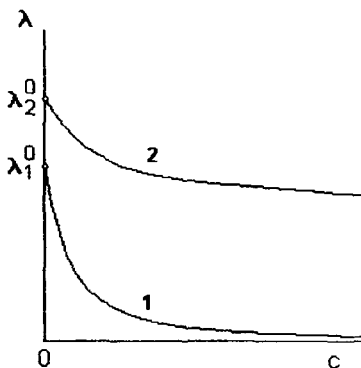


Рис. VII.7. Зависимость электропроводности раствора слабых (1) и сильных (2) электролитов от их концентрации

от концентрации (рис. VII.7). При $c \rightarrow 0$ величина λ стремится к своему максимальному значению λ^0 , отвечающему отсутствию ион-ионного взаимодействия. В растворах слабых электролитов (например, CH_3COOH , рис. VII.7), где ион-ионное взаимодействие приводит к образованию нейтральных молекул даже при очень низких концентрациях ионов, предельное значение λ^0 экспериментально установить не удается.

Пример 10. Удельная электропроводность водного раствора серной кислоты концентрации 4 мас. % при 18 °C равна 16,75 См/м. Плотность раствора 1,0255 г/см³. Определить эквивалентную электропроводность раствора.

Для вычисления эквивалентной электропроводности раствора H_2SO_4 по формуле (VII.66), нужно пересчитать концентрацию кислоты из массовых процентов в моль/л.

Так как плотность раствора 1,0255 г/см³, то масса 1 л раствора

$$m = \rho \cdot V = 1,0255 \text{ г/см}^3 \cdot 1000 \text{ см}^3 = 1025,5 \text{ г.}$$

Поэтому масса серной кислоты в литре раствора

$$m_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 1025,5 \cdot \frac{4}{100} = 41,02 \text{ г.}$$

Молекулярная масса H_2SO_4 равна 98 г/моль. Следовательно, в 1 л раствора содержится $41,02/98 = 0,4186$ моль H_2SO_4 . Таким образом

$$\lambda = \frac{\chi}{|v_+ z_+| c \cdot 10^3} = \frac{16,75 \text{ См/м}}{|2 \cdot 1| \times 0,4186 \cdot 10^3} = 0,02 \frac{\text{См} \cdot \text{м}^2}{\text{г-экв}}$$

Ионная электропроводность. Закон Кольрауша. В растворе электролита ток переносится катионами и анионами. Поэтому плотность тока

$$i = z_+ J_+ F + z_- J_- F. \quad (\text{VII.67})$$

Заменяя в этом уравнении потоки миграции их значениями из формулы (VII.57) и учитывая закон Ома

$$i = -\chi \operatorname{grad} \varphi, \quad (\text{VII.68})$$

из уравнения (VII.66) получаем

$$\lambda = \alpha (u_+^0 F + u_-^0 F) = \alpha (\lambda_+ + \lambda_-), \quad (\text{VII.69})$$

где $\lambda_+^0 = u_+^0 F$ и $\lambda_-^0 = u_-^0 F$ - ионные электропроводности; α - степень диссоциации электролита.

В растворах сильного электролита $\alpha=1$ и

$$\lambda = \lambda_+ + \lambda_-, \quad (\text{VII.70})$$

а при бесконечном разведении любого электролита

$$\lambda^0 = \lambda_+^0 + \lambda_-^0, \quad (\text{VII.71})$$

где λ_i^0 — предельные электропроводности ионов.

Из соотношений (VII.70) и (VII.71) следует, что в растворе электролита катионы и анионы переносят ток независимо друг от друга (закон Кольрауша).

Пример 11. Удельная электропроводность предельно чистой воды при 18 °C равна $4,41 \cdot 10^{-6}$ См/м. Ионная электропроводность H^+ равна $3,15 \cdot 10^{-2}$ См·м²/з-экв, а OH^- составляет $1,71 \cdot 10^{-2}$ См·м²/з-экв. Найти концентрации ионов H^+ и OH^- в чистой воде и константу диссоциации воды.

Реакция диссоциации воды $H_2O = H^+ + OH^-$. Если концентрация воды с моль/л, то в результате ее диссоциации в каждом литре образуется (α) моль ионов H^+ и столько же ионов OH^- . Степень диссоциации определяем по формуле (VII.69) $\alpha = \frac{\lambda}{\lambda^0}$, выражая λ через удельную электропроводность χ по уравнению (VII.66)

$$\lambda = \frac{\chi}{\sum |v_i z_i| c \cdot 10^3} = \frac{\chi}{c \cdot 10^3},$$

а λ^0 через ионные электропроводности по закону Кольрауша (VII.71):

$$\lambda^0 = \lambda_{H^+}^0 + \lambda_{OH^-}^0,$$

получаем

$$\alpha = \frac{\chi}{10^3 (\lambda_{H^+}^0 + \lambda_{OH^-}^0) c}.$$

Подставляя α в выражение для концентрации ионов, находим для 18 °C

$$c_{H^+} = c_{OH^-} = \alpha c = \frac{\chi}{10^3 (\lambda_{H^+}^0 + \lambda_{OH^-}^0)} = \frac{4,41 \cdot 10^{-6}}{10^3 \cdot (3,15 \cdot 10^{-2} + 1,71 \cdot 10^{-2})} = 9,07 \cdot 10^{-8} \text{ моль / л.}$$

Константа диссоциации воды

$$K_d = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha}.$$

Определим концентрацию воды в моль/л. Плотность воды $\approx 1 \text{ г/см}^3$, следовательно, в 1 л воды содержится 1000/18 моль H_2O и концентрация H_2O составит

$$c_{\text{H}_2\text{O}} = 1000/18 = 55,56 \text{ моль/л.}$$

Степень диссоциации H_2O

$$\alpha = \frac{4,41 \cdot 10^{-6}}{10^3 \cdot (3,15 \cdot 10^{-2} + 1,71 \cdot 10^{-2}) \cdot 55,56} = 1,633 \cdot 10^{-9}.$$

$$K_{\text{д}} = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha} \approx \alpha^2 c = (1,633 \cdot 10^{-9})^2 \cdot 55,56 = 1,48 \cdot 10^{-16}.$$

Пример 12. Вычислить эквивалентную электропроводность λ^0 для NH_4OH , если эта величина для $\text{Ba}(\text{OH})_2$, BaCl_2 и NH_4Cl соответственно равна $228,8 \cdot 10^{-4}$, $120,3 \cdot 10^{-4}$ и $129,8 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{г-экв.}$

Согласно формуле (VII.71)

$$\lambda^0(\text{Ba}(\text{OH})_2) = \lambda_{\text{Ba}^{+2}}^0 + \lambda_{\text{OH}^-}^0; \quad \lambda^0(\text{BaCl}_2) = \lambda_{\text{Ba}^{+2}}^0 + \lambda_{\text{Cl}^-}^0; \quad \lambda^0(\text{NH}_4\text{Cl}) = \lambda_{\text{NH}_4^+}^0 + \lambda_{\text{Cl}^-}^0.$$

Отсюда

$$\begin{aligned} \lambda^0(\text{NH}_4\text{OH}) &= \lambda_{\text{NH}_4^+}^0 + \lambda_{\text{OH}^-}^0 = \lambda^0(\text{Ba}(\text{OH})_2) - \lambda^0(\text{BaCl}_2) + \lambda^0(\text{NH}_4\text{Cl}) = \\ &= (228,8 - 120,3 + 129,8) \cdot 10^{-4} = 238,3 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{г-экв.} \end{aligned}$$

Числа переноса. Общий ток через раствор электролита определяется суммой токов, переносимых каждым сортом ионов. Величина, характеризующая долю общего тока, переносимую ионами данного сорта, называется числом переноса этого иона. Для бинарного электролита $c_+ = c_-$ числа переноса ионов определяются соотношениями

$$t_+ + t_- = 1, \quad t_+ = \frac{q_+}{q} = \frac{i_+}{i} = \frac{u_+^0}{u_+^0 + u_-^0} = \frac{\lambda_+}{\lambda_+ + \lambda_-}, \quad t_- = \frac{\lambda_-}{\lambda_+ + \lambda_-}. \quad (\text{VII.72})$$

Здесь q_+ - количество электричества, перенесенное катионом, а q - общее количество электричества, затраченного на электролиз.

Если раствор содержит несколько электролитов, число переноса i -го иона

$$t_i = \frac{|z_i| \cdot c_i \cdot 10^3 \cdot \lambda_i}{\sum (|z_j| \cdot c_j \cdot 10^3 \cdot \lambda_j)} = \frac{|z_i| \cdot c_i \cdot \lambda_i \cdot 10^3}{\chi}. \quad (\text{VII.73})$$

Пример 13. После электролиза раствора CdCl_2 , содержащего 0,202 мас. % хлоридов, с кадмиевым анодом и платиновым катодом в прианодном пространстве (анодите — части электролизной ванны, отделенной проницаемой для Cd^{+2} и Cl^- пористой мембраной) с начальной массой раствора 33,59 г содержалось 0,0802 г хлоридов. В серебряном кулонометре за это время выделилось 0,0666 г серебра. Найти числа переноса $t_{\text{Cd}^{+2}}$ и t_{Cl^-} , считая, что в электродных процессах участвуют только ионы кадмия.

При электролизе на аноде происходит электрохимическое растворение кадмия:



а на катоде протекает обратная реакция. При этом такое же количество грамм-эквивалентов хлор-ионов переходит из катодного пространства в анодное и накапли-

вается в нем. Количество z -экв. хлор-ионов, участвующих в процессе переноса тока, определим по изменению массы ионов хлора в анолите:

$$\tilde{n}_{Cl^-} = \frac{(m_k - m_n)}{A_{Cl}} |z_{Cl}| = \frac{0,0802 - \frac{33,59 \cdot 0,202}{100}}{35,5} \cdot 1 = 3,478 \cdot 10^{-4} \text{ } z\text{-экв.}$$

Здесь m_k и m_n - масса ионов Cl^- в анолите после и до электролиза. Количество электричества, перенесенное хлор-ионами,

$$q_{Cl^-} = \tilde{n}_{Cl^-} \cdot F = 3,478 \cdot 10^{-4} \cdot 96487 = 33,56 \text{ Кл.}$$

По данным кулонометра определим общее количество электричества, затраченного на электролиз:

$$q = \frac{m_{Ag} \cdot F \cdot z_{Ag^+}}{A_{Ag^+}} = \frac{0,0666 \cdot 96487 \cdot 1}{107,87} = 59,57 \text{ Кл.}$$

Числа переноса ионов находим по формулам (VII.72)

$$t_{Cl^-} = \frac{q_{Cl^-}}{q} = \frac{33,56}{59,57} = 0,56,$$

$$t_{Ag^+} = 1 - t_{Cl^-} = 1 - 0,56 = 0,44.$$

25.4. Зависимость электропроводности растворов электролитов от концентрации и температуры

Предельные электропроводности ионов λ_i^0 характеризуют индивидуальную способность ионов проводить электрический ток в различных растворителях. В бесконечно разбавленных растворах ион не имеет ионной атмосферы, его подвижность лимитируется только сопротивлением среды, а скорость движения определяется уравнением (VII.56). Если рассматривать ион как сферическую частицу, перемещающуюся в вязкой жидкости, то по закону Стокса коэффициент сопротивления среды

$$k_i = 6\pi \eta r_i, \quad (VII.74)$$

где η - динамическая вязкость среды; r_i - радиус частицы. Тогда предельная электропроводность иона

$$\lambda_i^0 = u_i^0 \cdot F = \frac{|z_i|e}{6\pi\eta r_i} F. \quad (VII.75)$$

Из формулы (VII.75) следует, что с увеличением радиуса иона его предельная электропроводность должна уменьшаться. Однако экспериментально это не подтверждается. Причина в том, что в водном растворе ионы находятся в гидратированном состоянии (окружены оболочкой из диполей воды) и фактически в растворе перемещается не ион, а многомолекулярный комплекс, размер которого превышает радиус иона (рис. VII.8.). С увеличением собственного размера иона толщина гидратной оболочки снижается,

а большие комплексные ионы (например, $N(C_4H_9)_4^+$) практически не гидратированы.

Предельные ионные электропроводности большинства ионов лежат в пределах $(50 \dots 100) \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{з-экв}$. Аномально высокие λ_i^0 у ионов H^+ и OH^- (при температуре 25°C $\lambda_{H^+}^0 = 349,8 \cdot 10^{-4}$, $\lambda_{OH^-}^0 = 198,3 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{з-экв}$) обусловлены особым механизмом их движения. В водных растворах ион водорода находится в форме гидратированного комплекса H_3O^+ (ион гидроксония). При наложении электрического поля происходит перескок иона H^+ от H_3O^+ к соседней молекуле воды. Расчеты показывают, что при наличии в ближайшем окружении гидроксония благоприятно ориентированных молекул воды такой процесс практически не требует энергии активации. Перемещение иона гидроксила связано с перескоком протона от молекулы воды к иону OH^- . Энергия отрыва H^+ от H_2O больше, чем от H_3O^+ , поэтому скорость движения иона OH^- меньше, чем H^+ . Экспериментальным подтверждением «эстафетного механизма» является тот факт, что ионы H^+ и OH^- при своем движении практически не переносят воду.

Изменение предельной электропроводности иона при замене одного растворителя другим определяется с помощью экспериментально установленного правила Писаржевского-Вальдена

$$\lambda_i^0 \cdot \eta = \text{const.} \quad (\text{VII.76})$$

Это правило хорошо выполняется лишь при условии, что размер движущейся частицы в разных растворителях не изменяется.

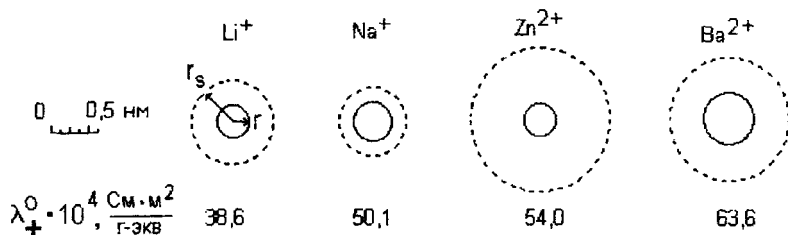


Рис. VII.8. Соотношения между истинными r и «стоксовыми» r_s радиусами и предельными ионными электропроводностями при 25°C некоторых одно- и двухвалентных ионов

Пример 14. Рассчитать подвижность двухзарядного иона радиусом $1 \cdot 10^{-9} \text{ м}$ в метаноле, вязкость которого равна $16 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$. Вычислить подвижность этого иона в бромистом этиле, имеющем при этой же температуре вязкость $2,89 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$. Размер иона в разных растворителях одинаков.

Подвижность иона в метаноле находим по формуле (VII.75):

$$u_i^0(\text{CH}_3\text{OH}) = \frac{\lambda_i^0}{F} = \frac{|z_i|e}{6\pi\eta r_i} = \frac{2 \cdot 1,602 \cdot 10^{-19}}{6 \cdot 3,142 \cdot 16 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-9}} = 1,06 \cdot 10^{-9} \frac{\text{м}^2}{\text{В} \cdot \text{с}}$$

Подвижность иона в бромистом этиле рассчитаем по формуле Писаржевского-Вальдена (VII.76):

$$u_i^0(\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}) = \frac{u_i^0(\text{CH}_3\text{OH}) \cdot \eta(\text{CH}_3\text{OH})}{\eta(\text{C}_2\text{H}_5\text{Br})} = \frac{1,06 \cdot 10^{-9} \cdot 16 \cdot 10^{-3}}{2,89 \cdot 10^{-3}} = 5,87 \cdot 10^{-9} \frac{\text{м}^2}{\text{В} \cdot \text{с}}$$

В теории Аррениуса предполагается, что электропроводность ионов не зависит от концентрации, поэтому

$$\lambda = \alpha \lambda^0. \quad (\text{VII.77})$$

Формула (VII.77) справедлива только для разбавленных растворов слабых электролитов. Подставляя в нее значение α , определяемое из идеального закона действующих масс реакции диссоциации электролита (VII.3), получаем зависимость эквивалентной проводимости от концентрации слабого электролита в разбавленных растворах:

$$\lg \lambda = \text{const} - \frac{1}{2} \lg c. \quad (\text{VII.78})$$

Для разбавленных растворов сильных электролитов Ф.Кольраушем установлено эмпирическое соотношение

$$\lambda = \lambda^0 - \text{const} \sqrt{c}, \quad (\text{VII.79})$$

которое противоречит теории Аррениуса и может быть объяснено только с учетом ион-ионного взаимодействия. С позиций теории сильных электро-

литов отличие λ от λ^0 объясняется замедляющим действием на перемещающиеся под действием электрического поля ионы их ионной атмосферы. Под действием внешнего электрического поля ион начинает двигаться в одну сторону, а ионная атмосфера - в противоположную, и перемещающаяся ионная атмосфера тормозит движение центрального иона (электрофоретический эффект, рис. VII.9). Более того, под действием электрического поля ион выходит из центра ионной атмосферы, происходит разрушение

«старой» и образование «новой» ионной атмосферы. Этот процесс идет быстро, но с конечной скоростью: время релаксации, за которое восстанавливается разрушенная атмосфера, колеблется в пределах 10^{-7} - 10^{-9} секунды в зависимости от концентрации раствора. В каждый данный момент време-

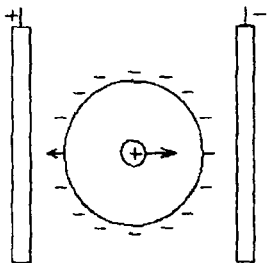


Рис. VII.9. Схема возникновения электрофоретического эффекта

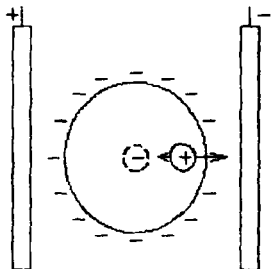


Рис. VII.10. Схема возникновения релаксационного эффекта

ни ионная атмосфера отстает от центрального иона, и на движущийся ион действует возвращающаяся электростатическая сила, которая замедляет его движение (*релаксационный эффект*, рис. VII.10).

Используя эти представления, Л.Онзегер доказал справедливость уравнения Кольрауша. Для сильного 1,1-валентного электролита (КА) при 25 °С в разбавленных водных растворах он получил следующее выражение

$$\lambda = \lambda^0 - (60,4 \cdot 10^{-4} + 0,23 \cdot \lambda^0) \sqrt{c}. \quad (\text{VII.80})$$

Первое слагаемое в скобках характеризует долю электрофоретического эффекта в общем понижении электропроводности (она равна 2/3), второе - долю релаксационного эффекта (1/3).

Подтверждением правильности представлений современной теории электролитов является предсказание и объяснение ею двух эффектов. Один из них - *эффект Вина* - состоит в том, что в электрическом поле высокой напряженности (>20 МВ/м) эквивалентная электропроводность сильного электролита в растворе конечной концентрации быстро увеличивается до своего предельного значения, соответствующего бесконечному разбавлению. Объясняется это тем, что при больших напряженностях поля скорость движения иона возрастает настолько, что ионная атмосфера не успевает образовываться и исчезает как релаксационное, так и электрофоретическое торможение. Второй эффект заключается в увеличении эквивалентной электропроводности при высоких частотах переменного тока (>1 МГц). В этом случае симметрия ионных атмосфер не нарушается и релаксационный эффект не наблюдается. Однако электрофоретический эффект сохраняется и λ меньше своего предельного значения λ^0 . Этот эффект предсказан П.Дебаем и Фалькенгагеном. Точными измерениями показано, что увеличение λ в эффекте Дебая-Фалькенгагена составляет примерно 1/3 от увеличения λ в эффекте Вина, что также подтверждает справедливость формулы Онзангера (VII.80).

Пример 15. Константа диссоциации уксусной кислоты равна $1,76 \cdot 10^{-5}$. Определить эквивалентную электропроводность 0,1 н раствора уксусной кислоты, если $\lambda^0 = 390,7 \cdot 10^{-4}$ См·м²/моль.

Эквивалентную электропроводность СН₃СООН рассчитаем по формуле (VII.77), определив степень диссоциации из идеального закона действующих масс:

$$K = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha}.$$

Так как $\alpha \ll 1$, то $\alpha \approx \sqrt{K/c}$. Тогда

$$\lambda = \alpha \cdot \lambda^0 = \sqrt{\frac{K}{c}} \cdot \lambda^0 = \sqrt{\frac{1,76 \cdot 10^{-5}}{0,1}} \cdot 390,7 \cdot 10^{-4} = 5,18 \cdot 10^{-4} \frac{\text{См} \cdot \text{м}^2}{\text{моль}}.$$

Электропроводность растворов электролитов увеличивается с повышением температуры. Температурная зависимость определяется эмпирическими уравнениями

$$\begin{aligned}\lambda_t &= \lambda_{25} [1 + \alpha(t - 25)], \\ \lambda_t &= \lambda_{25} [1 + \alpha(t - 25) + \beta(t - 25)^2],\end{aligned}\tag{VII.81}$$

где λ_t и λ_{25} - эквивалентные электропроводности при температурах t и 25°C ; α и β - постоянные.

Температурный коэффициент α оказывается довольно большим - электропроводность возрастает примерно на 2% при нагревании раствора на 1 градус для большинства ионов. Исключение составляют ионы водорода и гидроксид-ионы ($\alpha_{\text{H}^+} = 0,0142$, $\alpha_{\text{OH}^-} = 0,016$). Влияние температуры на электропроводность может быть описано традиционным уравнением

$$\lambda = \text{const} \cdot e^{-\frac{E}{RT}}$$

Энергия активации электрической проводимости равна 12-17 кДж/моль и совпадает с энергией активации вязкого течения жидкости, то есть изменение электропроводности с температурой определяется в основном изменением сопротивления среды.

26. ТЕРМОДИНАМИКА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

26.1. Электрохимический потенциал и условие электрохимического равновесия

Свободная энергия Гиббса электрохимической системы является функцией не только давления, температуры, числа молей частиц, но и заряда частиц

$$G = G(p, T, n_i, q_i)$$

Естественно, что некоторые частицы системы могут быть нейтральными. При $p = \text{const}$ и $T = \text{const}$ изменение энергии Гиббса системы будет определяться изменением числа частиц и электрического заряда, поэтому

$$dG = \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i + \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial G}{\partial q_i} \right)_{p, T, n_i} dq_i.\tag{VII.82}$$

По физическому смыслу величина $(\partial G / \partial q_i) dq_i$ есть работа переноса dn_i молей частиц с зарядом $(z_i e N_A) dn_i$ в поле с разностью потенциалов φ :

$$\left(\frac{\partial G}{\partial q_i} \right)_{p, T, n_i} dq_i = \varphi dq_i = z_i F \varphi dn_i.\tag{VII.83}$$

Подставляя значение электрической работы из соотношения (VII.83) в уравнение (VII.82), получаем

$$dG = \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i + \sum_{i=1}^k z_i F \varphi dn_i = \sum_{i=1}^k (\mu_i + z_i F \varphi) dn_i.\tag{VII.84}$$

Величина

$$\bar{\mu}_i = \mu_i + z_i F \varphi \quad (\text{VII.85})$$

называется электрохимическим потенциалом. Это энергия Гиббса 1 моль частиц i -го сорта в электрохимической системе.

Для произвольной электрохимической реакции, протекающей с участием заряженных и незаряженных частиц,

$$\sum_i \nu_i A_i = 0$$

на основании уравнения (VII.84) имеем

$$dG = \sum_i \bar{\mu}_i dn_i.$$

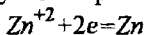
В состоянии равновесия $dG=0$ и

$$\sum_i \bar{\mu}_i dn_i = \sum_i \nu_i \bar{\mu}_i = 0 \quad (\text{VII.86})$$

Соотношение (VII.86) является условием равновесия в электрохимической системе. Для самопроизвольного процесса, протекающего в электрохимической системе,

$$\Delta G = \sum_i \nu_i \bar{\mu}_i < 0. \quad (\text{VII.87})$$

Например, условие равновесия электрохимической реакции



выражается уравнением

$$\bar{\mu}_{\text{Zn}^{+2}} + 2\bar{\mu}_e = \mu_{\text{Zn}},$$

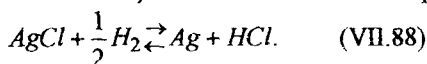
а самопроизвольное восстановление цинка возможно, если

$$-\bar{\mu}_{\text{Zn}^{+2}} - 2\bar{\mu}_e + \mu_{\text{Zn}} < 0,$$

$$(\bar{\mu}_{\text{Zn}^{+2}} + 2\bar{\mu}_e) > \mu_{\text{Zn}}.$$

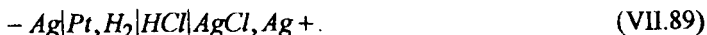
26.2. Равновесие в электрохимической цепи. Уравнение Нернста

Рассмотрим электрохимическую цепь, в которой осуществляется следующая самопроизвольная химическая реакция:



Основные части такой цепи (электро-химической ячейки (рис.VII.11)): электролит (водный раствор соляной кислоты) и два электрода. Один электрод представляет собой пластинку из платины, к поверхности которой подается газообразный водород, второй - пластинка из серебра, покрытая слоем малорастворимой соли AgCl . Правильно разомкнутая электрохимическая цепь всегда должна заканчиваться одинаковыми по своему химическому составу металлами. Для выполнения этого условия к платиновому электроду рассматриваемой цепи присоединена серебряная проволока.

Схематично электрохимическая цепь записывается следующим образом:



Вертикальные черточки указывают границы сопряженных фаз. Если электрохимическая цепь является источником тока (гальваническим элементом), то слева записывается более отрицательный электрод.

В результате электрохимических процессов, протекающих в электрохимической цепи, на границах фаз, различных по химическому составу, возникает разность электрических потенциалов, которая отражает различие внутренних потенциалов на границе двух фаз. Равновесное значение разности потенциалов граничащих фаз

$$\Delta\varphi_{\alpha}^{\beta} = \varphi^{\beta} - \varphi^{\alpha} \quad (VII.90)$$

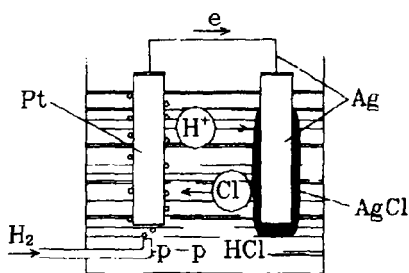
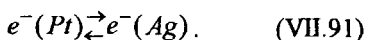


Рис. VII.11. Схема гальванической ячейки
(VII.88)

называется *гальвани-потенциалом*.

В рассматриваемой электрохимической цепи на границе двух металлов *Ag* и *Pt* при электрохимическом равновесии протекает обратимый процесс:



Условием равновесия этого процесса является равенство

$$\bar{\mu}_e^{Pt} = \bar{\mu}_e^{Ag},$$

которое с учетом соотношения (VII.85) принимает вид

$$\mu_e^{Pt} - F\varphi^{Pt} = \mu_e^{Ag} - F\varphi^{Ag}. \quad (VII.92)$$

Из уравнения (VII.92) следует, что на границе *Ag|Pt* в результате процесса (VII.91) возникает гальвани-потенциал $\Delta\varphi_{Ag}^{Pt}$, величина которого определяется различием химических потенциалов электронов в металлах

$$\Delta\varphi_{Ag}^{Pt} = \varphi^{Pt} - \varphi^{Ag} = \frac{\mu_e^{Pt} - \mu_e^{Ag}}{F}. \quad (VII.93)$$

В результате взаимодействия водорода, адсорбированного платиной, с электролитом



при равновесии возникает гальвани-потенциал

$$\Delta\varphi_{Pt}^P = \varphi^P - \varphi^{Pt} = \frac{\frac{1}{2} \mu_{H_2} - \mu_{H^{+}}^P - \mu_e^{Pt}}{F}. \quad (VII.95)$$

На границе раствор электролита - серебро устанавливается равнове-



Этому процессу соответствует скачок потенциала

$$\Delta\varphi_P^{\text{Ag}} = \varphi^{\text{Ag}} - \varphi^{\text{P}} = \left(\mu_e^{\text{Ag}} + \mu_{\text{AgCl}} - \mu_{\text{Ag}} - \mu_{\text{Cl}^-}^{\text{P}} \right) / F \quad (\text{VII.97})$$

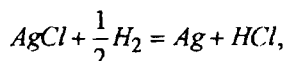
Разность потенциалов на концах равновесной электрохимической цепи (*электродвижущая сила цепи*, э.д.с.) равна сумме гальвани-потенциалов, возникающих в цепи:

$$E = \Delta\varphi_{\text{Ag}}^{\text{Pt}} + \Delta\varphi_{\text{Pt}}^{\text{P}} + \Delta\varphi_{\text{P}}^{\text{Ag}}.$$

Подставляя в эту формулу значения $\Delta\varphi$ из соотношений (VII.93), (VII.95) и (VII.97), получаем

$$E = -\frac{1}{F} \left[\mu_{\text{Ag}} + (\mu_{\text{H}^+}^{\text{P}} + \mu_{\text{Cl}^-}^{\text{P}}) - \frac{1}{2} \mu_{\text{H}_2} - \mu_{\text{AgCl}} \right] \quad (\text{VII.98})$$

Выражение, стоящее в квадратных скобках уравнения (VII.98), определяет изменение свободной энергии Гиббса ΔG для химической реакции (VII.88)



которая является суммарным токообразующим процессом в рассматриваемой электрохимической цепи, суммой процессов (VII.91), (VII.94) и (VII.96). Поэтому

$$E = -\Delta G / F.$$

В рассмотренном примере в электродных процессах участвуют однозарядные ионы Ag^+ и Cl^- , а потенциалообразующей реакции (VII.88) соответствует перенос от анода к катоду (VII.91) N_A электронов ($N_A \cdot e = F$). В общем случае, когда потенциалообразующая реакция соответствует переносу zN_A электронов соотношение между э.д.с. цепи и ΔG реакции определяется формулой

$$E = -\Delta G / zF; \Delta G = -zFE. \quad (\text{VII.99})$$

Из соотношения (VII.99) следует, что э.д.с. гальванического элемента является функцией параметров химического процесса, то есть зависит от температуры, давления и концентрации растворов. Чтобы найти вид этой зависимости, используем уравнение изотермы химической реакции:

$$\Delta G = RT \left[\sum_i \nu_i \ln a_i - \ln K \right].$$

Здесь ν_i - стехиометрический коэффициент i -того вещества в уравнении химической реакции, a_i - активность i -го вещества, а K - константа равновесия реакции. Следовательно,

$$E = \frac{RT}{zF} \ln K - \frac{RT}{zF} \sum_i \nu_i \ln a_i.$$

Если обозначить первое слагаемое этого уравнения через E^0 , то окончательно получаем

$$E = E^0 - \frac{RT}{zF} \sum_i \nu_i \ln a_i = E^0 - \frac{RT}{zF} \ln \left(\prod_i a_i^{\nu_i} \right) \quad (\text{VII.100})$$

Это соотношение называется *уравнением Нернста* для э.д.с. электрохимической цепи. В такой форме оно применимо для потенциалобразующих реакций в гальванических элементах с участием только конденсированных веществ. Если имеются газообразные реагенты, то для них вместо активностей подставляются парциальные давления. Э.д.с. (E^0) цепи, в которой активности реагентов равны единице, называется стандартной. По ее величине можно рассчитать константу равновесия токообразующей реакции:

$$\ln K = \frac{zFE^0}{RT}.$$

Из общих термодинамических соотношений

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S, \quad \Delta S = -\frac{\partial \Delta G}{\partial T}, \quad (\text{VII.101})$$

и

$$\Delta H = \Delta G - T \frac{\partial \Delta G}{\partial T}. \quad (\text{VII.102})$$

найдем зависимость э.д.с. от температуры.

Заменяя ΔG в формуле (VII.102) его значением из выражения (VII.99), получаем уравнение для изменения энтальпии потенциалобразующей реакции гальванического элемента

$$\Delta H = -zFE + TzF \frac{\partial E}{\partial T}. \quad (\text{VII.103})$$

Таким образом, изменение энтальпии реакции складывается из работы гальванического элемента $W = zFE$ и выделяющейся (или поглощающейся) при этом теплоты $Q = TzF \frac{\partial E}{\partial T}$. В обратимом элементе совершается максимальная работа, а выделяющаяся (или поглощающаяся) теплота минимальна. Такой вариант реализуется при измерении э.д.с. компенсационным методом.

Выделение теплоты наблюдается в том случае, когда температурный коэффициент э.д.с. $(\partial E / \partial T) < 0$. Если э.д.с. элемента при повышении температуры возрастает $(\partial E / \partial T) > 0$, то элемент превращает в работу не только изменение энтальпии реакции, но и часть энергии окружающей среды. При $(\partial E / \partial T) = 0$ $E = -\Delta H / zF$.

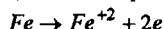
Пример 16. Вычислить максимальную работу гальванического элемента, в котором протекает реакция $Fe + CuSO_4 = FeSO_4 + Cu$, если э.д.с. гальванического элемента $Fe|(1n)FeSO_4||CuSO_4(1n)|Cu$ равна 0,78 В.

Максимальная работа гальванического элемента равна убыли энергии Гиббса токообразующей реакции в обратимо работающем элементе $W = -\Delta G_{x.p.}$.

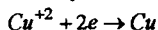
Изменение энергии Гиббса определим по формуле (VII.99) $\Delta G_{x.p.} = -zFE$.

Тогда $W = zFE = 2 \cdot 96487 \cdot 0,78 = 150520$ Дж, так как в реакции участвуют два электрона.

Действительно, на аноде при окислении железа по реакции



образуется два электрона, а на катоде по реакции



тоже два электрона расходуются на восстановление меди.

Пример 17. В элементе Вестона обратимо и изотермически протекает реакция



Э.д.с. элемента при температуре 303 К равна 1,0179 В. Вычислить изменение энергии Гиббса токообразующей реакции, тепловой эффект реакции и изменение энтропии, если температурный коэффициент э.д.с. элемента равен $-4,06 \cdot 10^{-5}$ В/К.

Изменение энергии Гиббса вычислим по формуле (VII.99):

$$\Delta G = -zFE = -2 \cdot 96487 \cdot 1,0179 = -196400 \text{ Дж.}$$

Тепловой эффект реакции определим по формуле (VII.103):

$$\Delta H = -zFE + TzF \frac{\partial E}{\partial T} = -2 \cdot 96487 \cdot 1,0179 + 303 \cdot 2 \cdot 96487 \cdot (-4,06 \cdot 10^{-5}) = -199000 \text{ Дж.}$$

Для вычисления энтропии используем выражения (VII.99) и (VII.101):

$$\Delta S = -\frac{d\Delta G}{dT} = zF \frac{dE}{dT} = 2 \cdot 96487 \cdot (-4,06 \cdot 10^{-5}) = -7,83 \text{ Дж/К.}$$

26.3. Электродный потенциал. Классификация электродов

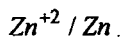
При соприкосновении проводника первого рода с раствором электролита на границе металл-раствор возникает двойной электрический слой. Рассмотрим в качестве примера систему, состоящую из медной пластинки, опущенной в раствор $CuSO_4$. Химические потенциалы ионов меди в металле и в растворе в общем случае неодинаковы. Предположим, что химический потенциал меди в растворе больше, чем в металле. В этом случае происходит переход ионов меди из раствора на металл и образование у поверхности пластинки слоя раствора с избыточными ионами SO_4^{-2} . В результате металл заряжается положительно, а раствор - отрицательно. Возникающая разность зарядов препятствует дальнейшему переходу ионов Cu^{+2} из раствора на металл и в системе устанавливается электрохимическое равновесие, при котором разность химических потенциалов меди компенсируется разностью электрических потенциалов металла и раствора.

Измерить скачок потенциала на границе металл-раствор экспериментально невозможно. Опытным путем можно определить только его относительную величину, то есть электродвижущую силу цепи, составленной из данного электрода и некоторого электрода сравнения. Таким электродом сравнения является стандартный водородный электрод, а измеренная э.д.с. называется электродным потенциалом. Нетрудно убедиться, что э.д.с. любой цепи равна разности электродных потенциалов положительного и отрицательного электродов.

Стандартный водородный электрод состоит из платинированной платиновой пластины, погруженной в раствор кислоты с $a_{\pm} = 1$. Поверхность пластины омывается газообразным водородом, давление которого равно $1,013 \cdot 10^5$ Па (1 атм). Принято стандартный водородный электрод считать всегда условно отрицательным. Например, электродный потенциал цинкового электрода - это э.д.с. цепи:



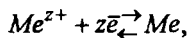
Пунктирные черточки, разделяющие электролиты, указывают на отсутствие диффузионного потенциала в такой цепи. Так как в цепях типа (VII.104) левый электрод один и тот же, схему цепи записывают более кратко



Если цепь (VII.104) является стандартной (активности реагентов равны 1), то и электродный потенциал называется стандартным. По определению электродного потенциала стандартный потенциал водородного электрода равен нулю. Величины стандартных электродных потенциалов обычно представляют в виде ряда, который называют рядом напряжений. В качестве примера в табл. VII.2. приведен фрагмент ряда напряжений.

Электроды первого рода. Рассмотренные выше медный и цинковый электроды относятся к электродам первого рода. Такие электроды обратимы относительно катиона, а величина их электродного потенциала при прочих равных условиях определяется активностью ионов металла в растворе.

В общем случае в электроде первого рода $Me^{+z} | Me$ устанавливается электрохимическое равновесие



условие которого

$$\bar{\mu}_{Me^{+z}} + \bar{\mu}_e = \mu_{Me}.$$

Электрохимические потенциалы определяются следующими выражениями:

$$\bar{\mu}_{Me^{z+}} = \mu_{Me^{z+}}^{cm} + RT \ln a_{Me^{z+}} + zF\varphi,$$

$$\bar{\mu}_e = \mu_e - F\varphi',$$

$$\mu_{Me} = \mu_{Me}^0.$$

Здесь φ и φ' - электрические потенциалы раствора и металла соответственно.

Таблица VII.2.

Стандартные электродные потенциалы некоторых электродных реакций при 25 °C

Электродная реакция	$\varepsilon^0, \text{В}$	Электродная реакция	$\varepsilon^0, \text{В}$
$\text{Li}^+ + e \rightarrow \text{Li}$	-3,045	$\text{H}^+ + e \rightarrow 1/2\text{H}_2$	0,000
$\text{K}^+ + e \rightarrow \text{K}$	-2,925	$\text{AgCl} + e \rightarrow \text{Ag} + \text{Cl}^-$	0,222
$\text{Ca}^{+2} + 2e \rightarrow \text{Ca}$	-2,87	$\text{Cu}^{+2} + 2e \rightarrow \text{Cu}$	0,337
$\text{Na}^+ + e \rightarrow \text{Na}$	-2,714	$\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 4e \rightarrow 4\text{OH}^-$	0,401
$\text{Al}^{+3} + 3e \rightarrow \text{Al}$	-1,66	$\text{Fe}^{+3} + e \rightarrow \text{Fe}^{+2}$	0,771
$\text{Zn}^{+2} + 2e \rightarrow \text{Zn}$	-0,763	$\text{Ag}^+ + e \rightarrow \text{Ag}$	0,799
$\text{Fe}^{+2} + 2e \rightarrow \text{Fe}$	-0,44	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1,229

Разность $\varphi' - \varphi$, измеренная относительно стандартного водородного электрода, представляет собой электродный потенциал ε . Из условия электрохимического равновесия следует

$$\varepsilon = \varphi' - \varphi = \frac{(\mu_{Me^{z+}}^{cm} + z\mu_e - \mu_{Me}^0)}{zF} + \frac{RT}{zF} \ln a_{Me^{z+}}. \quad (\text{VII.105})$$

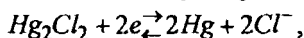
Первое слагаемое в правой части выражения (VII.105) является стандартным электродным потенциалом (ε^0). Он зависит от природы электрода и температуры.

Таким образом, для электрода первого рода

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{RT}{zF} \ln a_{Me^{z+}}. \quad (\text{VII.106})$$

Электроды второго рода. К этому классу относятся электроды, потенциал которых определяется активностью анионов в растворе. Из таких электродов в электрохимических измерениях наиболее часто используются хлорсеребряный $\text{Cl}^- | \text{AgCl}, \text{Ag}$ и каломельный $\text{Cl}^- | \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg}$ электроды.

В каломельном электроде реализуется равновесие



для которого

$$\mu_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2} + 2\bar{\mu}_e = 2\mu_{\text{Hg}} + 2\bar{\mu}_{\text{Cl}^-}.$$

Поскольку

$$\bar{\mu}_{Cl^-} = \mu_{Cl^-}^{cm} + RT \ln a_{Cl^-} - F\phi,$$

$$\bar{\mu}_e = \mu_e - F\phi',$$

а химические потенциалы ртути и каломели зависят только от температуры, то

$$\varepsilon = \phi' - \phi = \frac{\mu_{Hg_2Cl_2} - 2\mu_{Hg} - 2\mu_{Cl^-}^{cm} + 2\mu_e}{F} - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-}$$

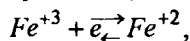
или

$$\varepsilon = \varepsilon^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-}. \quad (\text{VII.107})$$

Простота конструкции и хорошая воспроизводимость электродных потенциалов обусловили широкое использование хлорсеребряного и каломельного электродов в качестве электродов сравнения.

Окислительно-восстановительные электроды. Редокс-электрод - это инертный металл (*Pt*), погруженный в раствор, содержащий разновалентные ионы одного и того же металла, например, Fe^{+3} и Fe^{+2} , Sn^{+2} и Sn^{+4} .

В электроде Fe^{+2} , $Fe^{+3}|Pt$ реализуется равновесие



для которого

$$\bar{\mu}_{Fe^{+3}} + \bar{\mu}_e = \bar{\mu}_{Fe^{+2}}$$

или

$$\mu_{Fe^{+3}}^{cm} + RT \ln a_{Fe^{+3}} + 3F\phi + \mu_e - F\phi' = \mu_{Fe^{+2}}^{cm} + RT \ln a_{Fe^{+2}} + 2F\phi.$$

Электродный потенциал

$$\varepsilon = \phi' - \phi = \frac{\mu_{Fe^{+3}}^{cm} + \mu_e - \mu_{Fe^{+2}}^{cm}}{F} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{Fe^{+3}}}{a_{Fe^{+2}}}$$

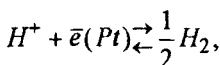
или

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{Fe^{+3}}}{a_{Fe^{+2}}}. \quad (\text{VII.108})$$

В общем случае для редокс-электрода, содержащего ионы Me^{+z_1} и Me^{+z_2}

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{RT}{(z_2 - z_1)F} \ln \frac{a_{Me^{+z_2}}}{a_{Me^{+z_1}}}. \quad (\text{VII.109})$$

Газовые электроды. Газовые электроды в отличие от электродов первого и второго рода состоят из инертного металла, к поверхности которого подводится электрохимически активный газ. Например, в водородном электроде $H^+|H_2, Pt$ протекает реакция



условием электрохимического равновесия которой является равенство

$$\bar{\mu}_{H^+} + \bar{\mu}_e = \frac{1}{2} \mu_{H_2}.$$

Из этого соотношения, учитывая уравнения

$$\bar{\mu}_{H^+} = \mu_{H^+}^{ст} + RT \ln a_{H^+} + F\phi,$$

$$\bar{\mu}_e = \mu_e - F\phi',$$

$$\mu_{H_2} = \mu_{H_2}^0 + RT \ln p_{H_2},$$

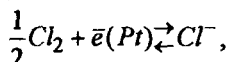
получаем следующее выражение для электродного потенциала:

$$\varepsilon = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+}}{\sqrt{p_{H_2}}}, \quad (\text{VII.110})$$

так как стандартный потенциал $\varepsilon^0 = 0$ (при $p_{H_2} = 1 \text{ атм}$, $a_{H^+} = 1$).

Таким образом, электродный потенциал газового электрода зависит не только от состава электролита, но и давления газа.

В хлорном электроде $Cl^- | Cl_2, Pt$ платиновая пластинка, опущенная в раствор HCl , омывается газообразным хлором. Электродный процесс в таком электроде

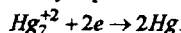


а электродный потенциал

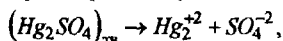
$$\varepsilon = \varepsilon^0 - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{Cl^-}}{\sqrt{p_{Cl_2}}}. \quad (\text{VII.111})$$

Пример 18. Рассчитать электродный потенциал ртутно-сульфатного электрода $SO_4^{2-} | Hg_2SO_4, Hg$ при 298K, если электролитом является раствор H_2SO_4 с концентрацией 0,0506 моль/л, средний коэффициент активности для которого равен 0,289. Стандартный потенциал ртутно-сульфатного электрода равен 0,6156 В.

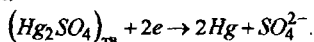
На ртутно-сульфатном электроде происходит восстановление ртути:



В насыщенном растворе этот процесс сопровождается растворением соли Hg_2SO_4 :



восстанавливающим содержание Hg_2^{+2} . В итоге потенциалобразующим процессом будет реакция:



Согласно уравнению Нернста (VII.100)

$$\varepsilon_{SO_4^{2-} | Hg_2SO_4, Hg} = \varepsilon_{SO_4^{2-} | Hg_2SO_4, Hg}^0 - \frac{RT}{2F} \ln a_{SO_4^{2-}}.$$

Активность иона SO_4^{2-} равна

$$a_{SO_4^{2-}} = c_{SO_4^{2-}} f_{SO_4^{2-}} = c f_{SO_4^{2-}},$$

где c - концентрация H_2SO_4 в растворе. Для определения $f_{SO_4^{2-}}$ воспользуемся соотношениями (VII.42) и (VII.45) теории Дебая-Гюккеля

$$\ln f_{SO_4^{2-}} = \frac{\left| \frac{z_{SO_4^{2-}}}{z_{H^+}} \right|}{z_{H^+}} \ln f_{\pm}.$$

Подставляя эти соотношения в уравнение Нернста, получаем

$$\begin{aligned} \varepsilon_{SO_4^{2-}}|_{H_2SO_4, Hg} &= \varepsilon_{SO_4^{2-}}^0|_{H_2SO_4} - \frac{RT}{2F} \left[\ln c + \frac{\left| \frac{z_{SO_4^{2-}}}{z_{H^+}} \right|}{z_{H^+}} \ln f_{\pm} \right] = \\ &= 0,6156 - \frac{8,314 \cdot 298}{2 \cdot 96487} [\ln 0,0506 + 2 \cdot \ln 0,289] = 0,6858 \text{ В.} \end{aligned}$$

26.4. Классификация электрохимических цепей

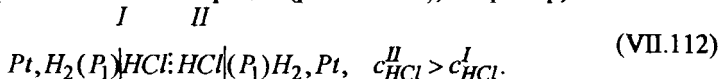
Электрохимические элементы разделяются по двум признакам.

1. По характеру суммарного процесса, лежащего в основе действия элемента. Таким процессам может быть или химическая реакция, или выравнивание концентрации. По этому признаку гальванические элементы подразделяются на химические и концентрационные.

2. По наличию или отсутствию диффузионных потенциалов. При наличии диффузионных потенциалов электрохимический элемент, или цепь, называется *цепью с переносом*, а при отсутствии - *цепью без переноса*.

Концентрационные цепи. Концентрационным называется элемент, в котором источником электрического тока является самопроизвольное выравнивание концентрации электролитов или металлических электродов, либо выравнивание давлений двух газовых электродов.

Концентрационные цепи с переносом. Примером таких цепей может служить элемент, состоящий из одинаковых по природе электродов с электролитами различной концентрации (рис. VII.12), например,



Концентрация кислоты в электролите II больше, поэтому на левом электроде протекает реакция



а на правом -



Кроме того, на границе двух электролитов происходит выравнивание концентрации в результате перехода кислоты из раствора II в раствор I, которое приводит к возникновению на этой границе диффузионного потенциала. Таким образом, э.д.с. элемента (VII.112) определяется совокупностью процессов (VII.113), (VII.114) и диффузионного переноса электролита. Определим изменение энергии Гиббса в рассматриваемой цепи при получении одного Фарадея электричества. В левом полуэлементе при получении $1F$ (рис. VII.12) по реакции (VII.113) образуется 1 экв катионов H^+ . В то же время через границу между растворами уходит в правый электролит t_+ экв катионов водорода и приходит t_- экв анионов хлора. В результате, в первом электролите добавляется $(1-t_+)=t_-$ экв катионов H^+ и t_- экв анионов Cl^- , то есть количество HCl увеличивается на t_- моль.

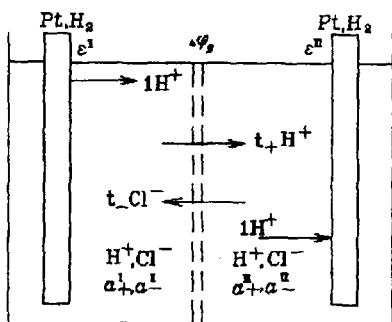


Рис. VII.12. Схема протекающих в цепи (VII.112) процессов

Во втором электролите, как в этом нетрудно убедиться, количество HCl уменьшится на t_- моль. Следовательно, суммарным токообразующим процессом в цепи (VII.112) будет самопроизвольный перенос $t_- HCl$ из второго раствора в первый



Изменение энергии Гиббса этого процесса

$$\Delta G = t_- (\mu_{HCl}^I - \mu_{HCl}^{II}) = -FE. \quad (VII.116)$$

Из соотношения (VII.116) следует, что э.д.с. элемента (VII.112)

$$E = t_- \cdot \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{HCl}^{II}}{a_{HCl}^I} = t_- \cdot \frac{RT}{F} \ln \frac{a_+^{II} \cdot a_-^{II}}{a_+^I \cdot a_-^I} = 2t_- \cdot \frac{RT}{F} \ln \frac{a_+^{II}}{a_+^I} \approx 2t_- \cdot \frac{RT}{F} \ln \frac{a_+^{II}}{a_+^I}. \quad (VII.117)$$

В общем случае для концентрационной цепи с электродами, обратимыми относительно катиона,

$$E = t_- \cdot \frac{\nu RT}{nF} \ln \frac{a_+^{II}}{a_+^I}, \quad (VII.118 а)$$

а с обратимыми относительно аниона

$$E = t_+ \cdot \frac{\nu RT}{nF} \ln \frac{a_-^{II}}{a_-^I}. \quad (VII.118 б)$$

С другой стороны, из самых общих соображений, для цепи (VII.112)

$$E = (\varepsilon^{II} - \varepsilon^I) + \Delta \varphi_d.$$

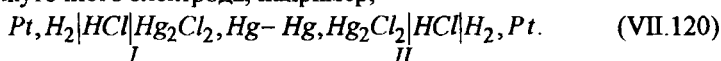
Можно определить величину диффузионного потенциала, зная э.д.с. цепи

$$(VII.112) \text{ и учитывая, что } \varepsilon^{II} - \varepsilon^I = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_+^{II}}{a_+^I}.$$

Заменяя E его значением из уравнения (VII.117), получаем

$$\Delta \varphi_q = (t_- - t_+) \frac{RT}{F} \ln \frac{a_+^{II}}{a_+^I} = \frac{\lambda_- - \lambda_+}{\lambda_- + \lambda_+} \frac{RT}{F} \ln \frac{a_+^{II}}{a_+^I}. \quad (VII.119)$$

Как видно, диффузионный потенциал может составлять существенную долю в величине э.д.с. при заметном различии в ионных электропроводностях катиона и аниона. Для концентрационных цепей, в которых электролитами являются кислоты или щелочи, диффузионные потенциалы особенно велики, так как ионные электропроводности H^+ и OH^- сильно отличаются от таковых для других ионов. Для уменьшения диффузионного потенциала на границе двух растворов создают промежуточный слой из раствора соли (солевой мостик), подвижности ионов которой близки. При необходимости диффузионный потенциал можно вообще исключить введением промежуточного электрода, например,



В этом элементе без жидкостной границы по сути два элемента, включенных навстречу друг к другу. Для такого элемента

$$E' = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+}^{II}}{a_{H^+}^I}. \quad (VII.121)$$

По величинам э.д.с. элементов (VII.112) и (VII.120) можно определить числа переноса ионов электролита. Действительно, из уравнений (VII.117) и (VII.121) следует:

$$t_- = \frac{E}{2E'}.$$

Пример 19. Вычислить э.д.с. концентрационного элемента с переносом, включающего два цинковых электрода в 0,1 и 0,005 моль/л растворах $ZnSO_4$. Средний коэффициент активности $ZnSO_4$ в растворе с концентрацией 0,1 моль/л равен 0,150. Для раствора концентрации 0,005 моль/л справедлив закон Дебая-Гюккеля. Температура равна 298K; подвижность ионов цинка и сульфата соответственно $47,0 \cdot 10^{-4}$ и $70,0 \cdot 10^{-4}$ См·м²/моль.

Э.д.с. элемента рассчитаем по формуле (VII.118 а)

$$E = t_- \frac{vRT}{nF} \ln \frac{a_+^{II}}{a_+^I}.$$

Число переноса иона SO_4^{2-} , согласно соотношению (VII.72), равно

$$t_- = \frac{\lambda_{SO_4^{2-}}}{\lambda_{Zn^{+2}} + \lambda_{SO_4^{2-}}} = \frac{70 \cdot 10^{-4}}{47 \cdot 10^{-4} + 70 \cdot 10^{-4}} = 0,598.$$

Так как в потенциалобразующих реакциях на электродах участвует 2 электрона, то $n=2$, а $\nu = \nu_+ + \nu_- = 1 + 1 = 2$.

Средняя активность a_{\pm} определяется по соотношению (VII.16)

$$a_{\pm} = \nu_{\pm} \cdot c \cdot f_{\pm},$$

где $\nu_{\pm} = (\nu_+^{\nu_+} \cdot \nu_-^{\nu_-})^{\frac{1}{\nu}} = (1^1 \cdot 1^1)^{\frac{1}{2}} = 1$.

По формуле Дебая-Гюккеля (VII.45) коэффициент активности электролита в растворе с концентрацией 0,005 моль/л:

$$\lg f_{\pm} = -|z_+ \cdot z_-| \cdot 0,509 \cdot \sqrt{I_c} = -|2 \cdot 2| \cdot 0,509 \cdot \sqrt{\frac{1}{2} \cdot (2^2 \cdot 0,005 + 2^2 \cdot 0,005)} = -0,288,$$

$$f_{\pm} = 0,515.$$

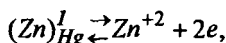
Таким образом,

$$E = 0,598 \cdot \frac{2 \cdot 8,314 \cdot 298}{2 \cdot 96487} \ln \frac{0,1 \cdot 0,15}{0,005 \cdot 0,515} = 0,027 В.$$

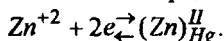
Концентрационные цепи без переноса. Примером такой цепи является элемент



в котором одинаковые по природе электроды из амальгамы цинка с разной концентрацией (активностью) цинка ($a_1 > a_2$) опущены в один и тот же водный раствор сульфата цинка. На отрицательном электроде элемента (VII.122) цинк амальгамы электрохимически окисляется



а на положительном электроде - электрохимически восстанавливается



Суммарным токообразующим процессом является перенос цинка из одной амальгамы в другую



Из условия электрохимического равновесия этой реакции получается для э.д.с. элемента (VII.122)

$$E = \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_1}{a_2}. \quad (VII.124)$$

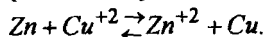
Как видно, э.д.с. концентрационной цепи без переноса зависит от состава электродов.

Химические цепи. В химической цепи источником электрической энергии является химическая реакция, а э.д.с. цепи определяется свободной энергией этой реакции.

Например, химической цепью с переносом является элемент *Даниэля-Якоби*:



Если исключить в такой цепи диффузионный потенциал, то токообразующим процессом будет химическая реакция



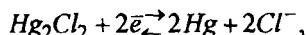
Изменение энергии Гиббса этой реакции определяет э.д.с. цепи

$$E = -\frac{\Delta G}{2F} = \varepsilon_2 - \varepsilon_1 = \varepsilon_2^0 - \varepsilon_1^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Cu}^{+2}}}{a_{\text{Zn}^{+2}}}. \quad (\text{VII.126})$$

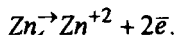
Примером химической цепи без переноса служит элемент



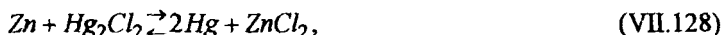
в котором на положительном (каломельном) электроде протекает реакция



а на отрицательном -



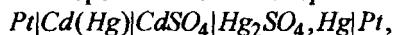
Суммарный токообразующий процесс такой цепи



а ее э.д.с.

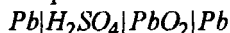
$$E = \varepsilon_2^0 - \varepsilon_1^0 - \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{ZnCl}_2}. \quad (\text{VII.129})$$

Из химических цепей с одним электролитом большое практическое значение для электрохимических измерений имеет элемент



называемый *стандартным элементом Вестона*.

Химические цепи широко используются как источники электрического тока (аккумуляторы). Наиболее распространенным является свинцовый аккумулятор



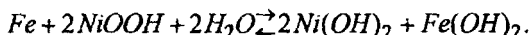
с электродами из свинца и диоксида свинца и с 25-30 %-ным водным раствором серной кислоты в качестве электролита. При генерировании тока протекает следующий суммарный процесс:



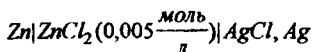
Значительное распространение имеют также щелочные железо-никелевые и кадмий-никелевые аккумуляторы



Уравнение суммарного процесса в этом аккумуляторе

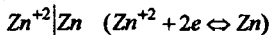


Пример 20. Вычислить э.д.с. гальванического элемента



при 298К, если средний коэффициент активности ZnCl_2 равен 0,789. Стандартные электродные потенциалы цинкового и хлорсеребряного электродов соответственно равны -0,763 и +0,222 В.

Э.д.с. цепи равна разности электродных потенциалов хлорсеребряного (ε_2) и цинкового (ε_1) электродов. Равновесный электродный потенциал цинкового электрода



$$\varepsilon_1 = \varepsilon_1^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Zn}^{+2}},$$

а хлорсеребряного



$$\varepsilon_2 = \varepsilon_2^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}.$$

Получаем для э.д.с. цепи

$$E = \varepsilon_2 - \varepsilon_1 = \varepsilon_2^0 - \varepsilon_1^0 - \frac{RT}{2F} \ln (a_{\text{Zn}} \cdot a_{\text{Cl}^-}^2).$$

Так как

$$a_{\text{Zn}^{+2}} \cdot a_{\text{Cl}^-}^2 = a_{\pm}^3 = \sqrt[3]{c_{\pm} \cdot f_{\pm}} = \sqrt[3]{4 \cdot c \cdot f_{\pm}},$$

то окончательно

$$E = \varepsilon_2^0 - \varepsilon_1^0 - \frac{3RT}{2F} \ln (\sqrt[3]{4 \cdot c \cdot f_{\pm}}) = 0,222 - (-0,763) - 1,5 \cdot \frac{8,314 \cdot 298}{96487} \ln (1,587 \cdot 0,005 \cdot 0,789) = 1,180 \text{ В}.$$

26.5. Измерение э.д.с. как метод физико-химического исследования

По экспериментально найденной величине э.д.с. гальванических элементов можно определять термодинамические свойства различных систем, такие как активность электролита, водородный показатель, произведение растворимости.

Определение активностей компонентов растворов. Например, для определения активности HCl в водном растворе с моляльностью m составляется гальванический элемент из газовых водородного и хлорного электродов



1 атм 1 атм

Потенциал водородного электрода $\varepsilon_1 = \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+}$, а потенциал хлорного

электрода $\varepsilon_2 = \varepsilon_2^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}$.

Следовательно, э.д.с. элемента

$$E = \varepsilon_2 - \varepsilon_1 = \varepsilon_2^0 - \frac{RT}{F} \ln(a_{H^+} a_{Cl^-}) = \varepsilon_2^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{HCl}, \quad (\text{VII.130})$$

откуда

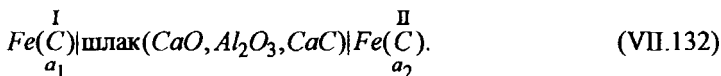
$$a_{HCl} = e^{\frac{(\varepsilon_2^0 - E)F}{RT}}.$$

По величине э.д.с. гальванического элемента можно вычислить активность HCl в растворе, а по известным соотношениям

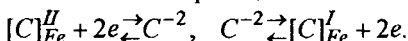
$$\gamma_{HCl} = \frac{a_{HCl}}{\tilde{m}}, \quad \gamma_{\pm} = \sqrt{\gamma_{HCl}} \quad (\text{VII.131})$$

рассчитать и коэффициенты активности.

Методом измерения э.д.с. гальванических элементов можно определить активности компонентов в шлаках, металлических и солевых расплавах. Например, для определения активности углерода в жидком железе можно использовать элемент



Углерод в шлаке такого состава находится в форме ионов C^{-2} и электродными процессами являются реакции



Результатом работы концентрационной цепи (VII.132) является выравнивание концентрации углерода в сплавах

$$[C]_{Fe}^{II} \rightleftharpoons [C]_{Fe}^I, \quad (\text{VII.133})$$

поэтому э.д.с. цепи

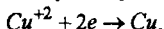
$$E = \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_2}{a_1}. \quad (\text{VII.134})$$

Если сплав II насыщен углеродом, то по величине э.д.с. элемента (VII.132) можно рассчитать активность углерода в сплаве I по отношению к насыщенному углеродом расплаву ($a_2=1$)

$$\ln a_1 = -\frac{2FE}{RT}. \quad (\text{VII.135})$$

Пример 21. При 298 К э.д.с. элемента $Pb, PbSO_4 | CuSO_4(0,02N) | Cu$ равна 0,624 В. Определить средний коэффициент активности $CuSO_4$. - Δ

Э.д.с. указанного элемента равна разности электродных потенциалов электрода первого рода $Cu^{+2} | Cu$ и электрода второго рода $SO_4^{-2} | PbSO_4, Pb$. В нашем примере на электроде первого рода протекает реакция



$$\varepsilon_2 = \varepsilon_2^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{Cu^{+2}},$$

а на электроде второго рода

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_1^0 - \frac{RT}{2F} \ln a_{SO_4^{2-}}, \quad Pb + SO_4^{2-} \rightarrow PbSO_4 + 2e$$

где ε_1^0 и ε_2^0 - стандартные электродные потенциалы. Их значения берем из таблицы стандартных электродных потенциалов:

$$\varepsilon_2^0 = 0,3391 \text{ В}; \quad \varepsilon_1^0 = -0,3603 \text{ В}.$$

Следовательно,

$$E = \varepsilon_2 - \varepsilon_1 = \varepsilon_2^0 - \varepsilon_1^0 + \frac{RT}{2F} \ln(a_{Cu^{+2}} a_{SO_4^{2-}}) = \varepsilon_2^0 - \varepsilon_1^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{CuSO_4}.$$

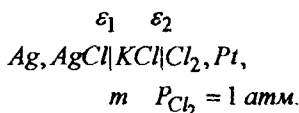
Отсюда:

$$a_{CuSO_4} = \exp \left\{ \frac{2F}{RT} (E - \varepsilon_2^0 + \varepsilon_1^0) \right\} = \exp \left\{ \frac{2 \cdot 96487}{8,314 \cdot 298} (0,624 - 0,3391 - 0,3503) \right\} = 6,13 \cdot 10^{-3};$$

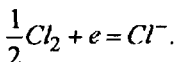
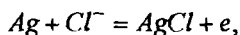
$$f_{CuSO_4} = \frac{a_{CuSO_4}}{c_{CuSO_4}} = \frac{6,13 \cdot 10^{-3}}{0,02} = 0,306;$$

$$f_{\pm} = \sqrt{f_{CuSO_4}} = 0,554.$$

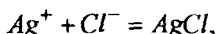
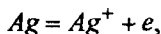
Определение произведения растворимости и растворимости солей. Экспериментальное определение растворимости малорастворимых солей в воде и растворах других солей рассмотрим на примере измерения э.д.с. элемента



в котором протекает реакция $\frac{1}{2} Cl_2 + Ag \rightleftharpoons AgCl$. Эта реакция является результатом следующих электродных процессов:



Анодную реакцию хлорсеребряного электрода можно представить совокупностью таких процессов:



и, следовательно, потенциал этого электрода

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_{Cl^- | AgCl, Ag} = \varepsilon_{Ag^+ | Ag}^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{Ag^+}. \quad (VII.136)$$

Здесь a_{Ag^+} - активность ионов Ag^+ в насыщенном солью $AgCl$ растворе KCl , которая определяется фактической активностью ионов Cl^- в растворе

$$a_{Ag^+} = \frac{L_{AgCl}}{a_{Cl^-}}, \quad (\text{VII.137})$$

где L_{AgCl} - произведение растворимости $AgCl$. Подставляя значение a_{Ag^+} из уравнения (VII.137) в формулу (VII.136), получаем

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_{Cl^-|AgCl, Ag} = \varepsilon_{Ag^+|Ag}^0 + \frac{RT}{F} \ln L_{AgCl} - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-}. \quad (\text{VII.138})$$

Учитывая, что потенциал хлорного электрода

$$\varepsilon_2 = \varepsilon_{Cl^-|Cl_2, Pt} = \varepsilon_{Cl^-|Cl_2, Pt}^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-}, \quad (\text{VII.139})$$

для э.д.с. просматриваемого элемента будем иметь

$$E = \varepsilon_2 - \varepsilon_1 = \varepsilon_{Cl^-|Cl_2, Pt}^0 - \varepsilon_{Ag^+|Ag}^0 - \frac{RT}{F} \ln L_{AgCl}. \quad (\text{VII.140})$$

Из этого соотношения следует

$$L_{AgCl} = \exp \left[\frac{(\varepsilon_{Cl^-|Cl_2, Pt}^0 - \varepsilon_{Ag^+|Ag}^0 - E)F}{RT} \right]$$

Произведение растворимости, если концентрацию выражать моляльностью, можно представить так: $L_{AgCl} = \gamma_{\pm}^2 \cdot \tilde{m}_{Ag^+} \cdot \tilde{m}_{Cl^-}$.

В отсутствии других солей $\alpha=1$ и $\gamma_{\pm}=1$, так как растворимость ($\tilde{m}_{AgCl}^{нас.}$) очень мала, и $\tilde{m}_{Ag^+} = \tilde{m}_{Cl^-} = \tilde{m}_{AgCl}$. Тогда $\tilde{m}_{AgCl}^{нас.} = \sqrt{L_{AgCl}}$. Наличие в водном растворе других солей, содержащих ионы хлора, не сказывается на величине L_{AgCl} но заметно уменьшает растворимость $AgCl$, так как в общем случае $\gamma_{Ag^+} \neq \gamma_{Cl^-}$ и не совпадают моляльности ионов $\tilde{m}_{Ag^+} \neq \tilde{m}_{Cl^-}$.

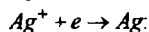
Пример 22. Вычислить произведение растворимости $AgCl$ в насыщенном ионами серебра децинормальном растворе KCl при 25 °C, если известны стандартные электродные потенциалы $\varepsilon_{Cl^-|AgCl, Ag}^0 = 0,2225B$; $\varepsilon_{Ag^+|Ag}^0 = 0,7991B$.

Суммарным токообразующим процессом на электроде $Cl^-|AgCl, Ag$ является реакция



из условия равновесия которой следует выражение для электродного потенциала (уравнение Нернста) $\varepsilon = \varepsilon_{Cl^-|AgCl, Ag}^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-}$.

С другой стороны эту величину можно выразить из условия равновесия одной из стадий суммарной реакции



$$\varepsilon = \varepsilon_{Ag^+|Ag}^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{Ag^+}.$$

Здесь a_{Ag^+} - активность иона Ag^+ в насыщенном растворе. Она равна $a_{Ag^+} = \frac{L}{a_{Cl^-}}$, где L - произведение растворимости $AgCl$. Следовательно:

$$\varepsilon = \varepsilon_{Ag^+|Ag}^0 + \frac{RT}{F} \ln L - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-}.$$

Из полученных выражений для ε следует:

$$L = \exp \left\{ \frac{F}{RT} (\varepsilon_{Cl^-|AgCl,Ag}^0 - \varepsilon_{Ag^+|Ag}^0) \right\} = \exp \left\{ \frac{96487}{8,314 \cdot 298} (0,2225 - 0,7991) \right\} = 1,77 \cdot 10^{-10} \text{ (моль / л)}^2.$$

27. КИНЕТИКА ЭЛЕКТРОДНЫХ ПРОЦЕССОВ

Практическое использование электрохимических систем (гальванические элементы, электролитические ванны) связано с протеканием электрохимических реакций. В этом случае электрохимические системы уже не находятся в состоянии равновесия и их характеристики отличаются от равновесных тем сильнее, чем больше скорость электродных реакций. Скорость любой гетерогенной реакции v определяется количеством молей вещества, прореагировавшего на единице поверхности в единицу времени. Так как протекание электродной реакции связано с переходом через границу раздела фаз заряженных частиц, ее скорость обычно выражают плотностью электрического тока i (A/m^2):

$$i = |z_i| n F v. \quad (VII.141)$$

На равновесных электродах скорость протекания электродной реакции в анодном и катодном направлениях одинакова. Например, для электродов первого рода



$$i_k = i_a = i_0. \quad (VII.143)$$

Плотность тока i_0 называется током обмена. Кинетику равновесного обмена изучали методом радиоактивных изотопов и нашли $i_0 = 10^{-4} - 10^{-1} A/m^2$.

Потенциал электрода в этих условиях $\varepsilon_{Me^{z+}|Me}^{(p)}$ называется *равновесным электродным потенциалом*.

На неравновесных электродах скорости электродной реакции в анодном и катодном направлениях неодинаковы

$$i_k \neq i_a \neq i_0. \quad (VII.144)$$

Причем одна из двух возможных электродных реакций в электрохимической системе протекает преимущественно в анодном направлении (на аноде)

$$i_a \gg i_k \approx i_0, \quad (VII.145)$$

а другая - преимущественно в катодном направлении (на катоде)

$$i_k \gg i_a \approx i_0. \quad (VII.146)$$

Потенциал электрода под током $\varepsilon^{(i)}$ отличается от равновесного потенциала $\varepsilon^{(p)}$. Такое смещение потенциала называется *поляризацией*. Потенциал электрода, на котором протекает анодная реакция, становится более положительным, потенциал катода - более отрицательным. Величина поляризационного эффекта зависит от скорости протекания электродной реакции, то есть от плотности электрического тока

$$\varepsilon^{(i)} - \varepsilon^{(p)} = f(i), \quad (\text{VII.147})$$

причем вид этой зависимости определяется механизмом и условиями протекания реакции.

Поляризация сказывается на напряжении гальванического элемента в рабочем режиме и на величине напряжения, подаваемого на электролитическую ванну для проведения электролиза с нужной скоростью.

27.1. Двойной электрический слой на электродах

Ранее было показано, что причиной возникновения скачка потенциала на границе электрод-электролит является обмен ионами между металлом и раствором. Этот процесс приводит к появлению зарядов противоположного знака по обе стороны поверхности раздела фаз, то есть к образованию двойного электрического слоя. Строение двойного электрического слоя (характер распределения зарядов) не влияет на величину равновесного электродного потенциала. Однако двойной электрический слой определяет величину тока обмена i_0 в равновесных условиях и, что особенно важно, - механизм и скорость протекания электродной реакции в неравновесных условиях. Рассмотрим кратко два основных явления, имеющих место на поверхности раздела металл-электролит и оказывающих наиболее существенное влияние на строение двойного электрического слоя.

Адсорбция. Под адсорбцией Γ_i (моль/м²) понимают поверхностный избыток i -ого компонента, появляющийся из-за энергетически неравновесного состояния частиц в объеме электролита и у поверхности раздела металл-электролит. В зависимости от природы растворяемого вещества и растворителя, характера сил межчастичного взаимодействия адсорбция может быть положительной или отрицательной. В рассматриваемом нами случае адсорбируются заряженные частицы (катионы и анионы). Если адсорбция катионов Γ_+ положительная, то адсорбция анионов Γ_- отрицательная, и наоборот (рис. VII.13), причем абсолютные величины определяются величинами заштрихованных площадей. Как видно из рис. VII.13, адсорбция характеризует изменение состава поверхностного слоя раствора по сравнению с некоторой идеальной системой, в которой концентрация всех частиц остается неизменной до самой границы раздела фаз ($x=0$). В такой идеальной системе на поверхности электрода нет свободных зарядов ($q=0$), а в

растворе электролита нет эффекта “втягивания” в объем ионов из-за специфического взаимодействия их с молекулами растворителя. Электродный потенциал, при котором на поверхности электрода нет свободных зарядов ($q=0$), называется потенциалом нулевого заряда $E_{q=0}$. Близким по свойствам к такой идеальной системе является ртутный электрод в водном растворе NaF , для которого в водородной шкале $E_{q=0} = -0,193 B$, а адсорбции Γ_{Na^+} и Γ_{F^-} практически равны нулю.

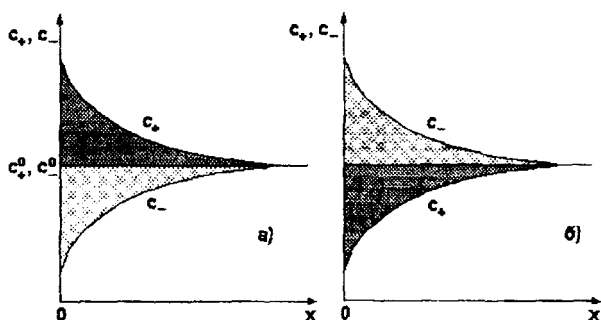


Рис. VII.13. Зависимость концентрации катионов и анионов водного раствора бинарного электролита от расстояния от границы раздела фаз: c_+^0 , c_-^0 - объемные концентрации

Если внешним источником тока потенциал ртутного электрода сместить в отрицательную сторону, к поверхности ртути начинают притягиваться ионы Na^+ ($\Gamma_{Na^+} > 0$, рис. VII.13 а), а ионы F^- будут отталкиваться от нее ($\Gamma_{F^-} < 0$). В результате электростатической адсорбции на границе ртуть-раствор возникает своеобразный микроконденсатор – двойной электрический слой с разностью потенциалов $\Delta\varphi_q$. Величина Δ зависит от поданного на ртуть заряда q , и, как было показано, определяется изменением гальвани-потенциала на границе раствор-ртуть

$$\Delta\varphi_q = \left(\Delta_p^{Hg}\varphi\right)_q - \left(\Delta_p^{Hg}\varphi\right)_{q=0}. \quad (VII.148)$$

В рассмотренном примере двойной электрический слой возникает после внешнего воздействия.

Если раствор поверхностно-неактивного электролита NaF заменить, например, на раствор NaI , то будет наблюдаться специфическая адсорбция Γ на незаряженной поверхности ртути (рис. VII.13 б). Возникает двойной электрический слой, с разностью потенциалов

$$\Delta\varphi_{q=0} \equiv \varphi_0 = \left(\Delta_p^{Hg}\varphi\right)_{q=0}^{NaI} - \left(\Delta_p^{Hg}\varphi\right)_{q=0}^{NaF} = -0,373 B, \quad (VII.149)$$

которую иногда называют приведенным потенциалом. Он характеризует природу системы «*Hg*-раствор *NaI*» по сравнению с идеальной системой «*Hg*-раствор *NaF*».

Предположим, наконец, что в раствор поверхностно-неактивного электролита *NaF* введена добавка полярного органического соединения. Возникновение двойного электрического слоя с приведенным потенциалом

$$\varphi_0 = \left(\Delta_p^{Hg} \varphi \right)_{q=0}^{NaF+org} - \left(\Delta_p^{Hg} \varphi \right)_{q=0}^{NaF} \quad (\text{VII.150})$$

в этом случае обусловлено ориентационной адсорбцией диполей органического вещества. Положительные концы диполей образуют одну «обкладку» двойного электрического слоя, а их отрицательные концы - другую. Если положительные концы диполей направлены к электроду, то $\varphi_0 > 0$, а если в сторону раствора, то $\varphi_0 < 0$.

Электрокапиллярные явления. Образование двойного электрического слоя на границе «электрод-раствор» должно изменять поверхностные свойства, например поверхностное натяжение. Уникальным электродом для экспериментального изучения этого явления является ртуть, по форме

капли которой можно достаточно просто определить коэффициент поверхностного натяжения σ . Подавая на ртутную каплю, находящуюся в растворе электролита, потенциал от внешнего источника, изменяют $\Delta\varphi$ двойного электрического слоя, а, следовательно, и поверхностное натяжение ртути, что наблюдается по изменению формы капли. Графическая зависимость σ от величины электродного потенциала называется электрокапиллярной кривой, рис. VII.14. Она имеет форму перевернутой параболы с максимумом при потенциале нулевого заряда. При появлении на поверхности ртути заряда из-за отталкивания одноименных

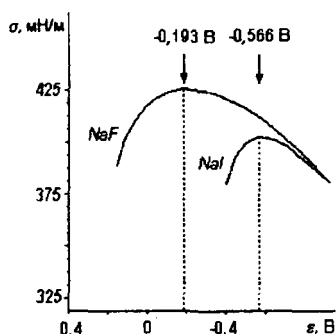


Рис. VII.14. Электрокапиллярные кривые ртутного электрода в 0,9 н. растворах галогенидов натрия

зарядов поверхность ртути стремится увеличиться, т.е. поверхностное натяжение уменьшается. Форма электрокапиллярной кривой при постоянном составе раствора хорошо описывается уравнением *Литмана*

$$\left(\frac{d\sigma}{d\varepsilon} \right)_{q_i = \text{const}} \approx -q. \quad (\text{VII.151})$$

При замене раствора *NaF* на раствор поверхностно-активного электролита происходит смещение положения максимума, т.к. изменяется потенциал нулевого заряда. Если адсорбируются анионы, смещение максимума про-

исходит в сторону отрицательного потенциала (рис. VII.14), а при специфической адсорбции катионов максимум смещается в положительную сторону.

Двукратным дифференцированием электрокапиллярной кривой можно определить емкость двойного электрического слоя:

$$c = \frac{dq}{d\varepsilon} = - \left(\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \varepsilon^2} \right)_{a_i} \quad (\text{VII.152})$$

Емкость можно измерить. Измерение емкости состоит в том, что электроду сообщается небольшое количество электричества Δq , которое вызывает малое изменение потенциала $\Delta \varepsilon$, причем

$$\frac{\Delta q}{\Delta \varepsilon} \approx \frac{dq}{d\varepsilon} = c. \quad (\text{VII.153})$$

При этом следует учитывать, что подводимое к электроду электричество может идти не только на изменение заряда его поверхности, но и на протекание электрохимической реакции. Если изменяется только заряд, а реакции нет, то такой электрод называется идеально поляризуемым. Если же электрод не является идеально поляризуемым и часть подведенного электричества затрачивается на электрохимическую реакцию, то отношение $\frac{\Delta q}{\Delta \varepsilon}$ называется *поляризационной емкостью*, которая равна емкости двойного электрического слоя.

27.2. Строение двойного электрического слоя

Модельные представления о строении двойного слоя начали развиваться во второй половине прошлого века, когда Г.Гельмгольц впервые для описания границы между электродом и раствором предложил модель плоского конденсатора, одна из обкладок которого совпадает с плоскостью металла, другая - с плоскостью, проходящей через центры притянутых электростатическими силами ионов раствора. Толщина двойного слоя в такой модели равна радиусу ионов, а изменение потенциала по толщине слоя считается линейным. Эта модель удовлетворительно объясняет форму электрокапиллярной кривой и предсказывает порядок емкости слоя, но не может объяснить влияние на емкость и поверхностное натяжение концентрации электролита и температуры. Основной недостаток модели плоского конденсатора в том, что она не учитывает тепловое и диффузное движение ионов у поверхности электрода.

В 1910-1913 гг. Ж. Гуи и Д. Чапменом предложена теория диффузного слоя. Распределение ионов раствора (они рассматриваются как математические точки) вблизи поверхности электрода определяется суммарным действием электростатических сил и теплового движения (рис. VII.15). Математически эта теория построена точно так же, как теория Дебая-Гюккеля.

Современные представления о строении двойного электрического слоя базируются на модели О. Штерна (1924 г.). В этой модели учтены размеры ионов и неэлектрическое взаимодействие ионов с электродом, что позволило описать двойной слой в растворах поверхностно-активных ионов. Этим объясняется название теории Штерна - *адсорбционная теория*. Предполагается, что двойной электрический слой состоит из двух частей:

плотного и диффузного, которые разделены плоскостью x_2 (рис. VII.16), называемой *внешней плоскостью Гельмгольца*. Толщина плотной части слоя считается равной радиусу гидратированных катионов ($\approx 3-4 \text{ \AA}$), которые электростатически притягиваются к заряженной поверхности металла.

Толщина диффузной части слоя величина достаточно неопределенная, и для ее оценки вводят понятие эффективной толщины, которая получается экстраполяцией линейной зависимости потенциала внутри плотной части слоя. Адсорбирующиеся ионы (на рисунке VII.16 анионы) входят внутрь плотного слоя, образуя так называемую *внутреннюю плоскость Гельмгольца* (x_1). Они существенно влияют на структуру слоя и распределение потенциала.

Они существенно влияют на структуру слоя и распределение потенциала.

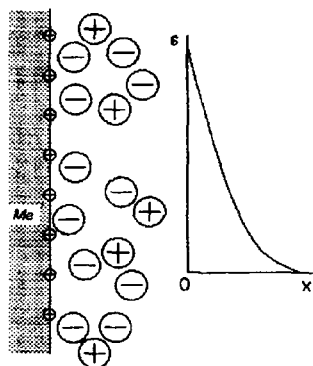


Рис. VII.15. Двойной электрический слой по Гуи - Чапмену

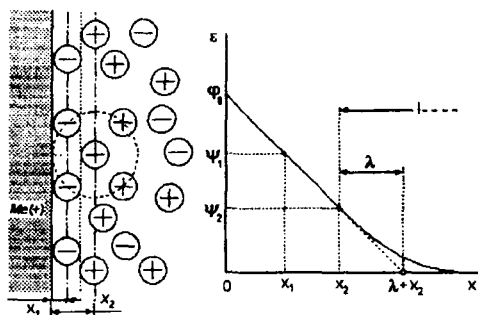


Рис. VII.16. Двойной электрический слой по Штерну:
 x_1 - внутренняя плоскость Гельмгольца; ψ_1 - ее потенциал;
 x_2 - внешняя плоскость Гельмгольца; ψ_2 - ее потенциал;
 λ - эффективная толщина диффузного слоя,
 l - истинная толщина

27.3. Неравновесные электрохимические процессы. Поляризация

Прохождение электрического тока в электрохимической системе связано с изменением потенциалов электродов

$$\varepsilon_k^{(i=0)} \neq \varepsilon_k^{(i)}, \quad \varepsilon_a^{(i=0)} \neq \varepsilon_a^{(i)}, \quad (\text{VII.154})$$

где $\varepsilon_k^{(i=0)}$ и $\varepsilon_a^{(i=0)}$ - равновесные потенциалы катода и анода, а $\varepsilon_k^{(i)}$ и $\varepsilon_a^{(i)}$ - потенциалы электродов при конечной скорости протекания электродных процессов, то есть при силе тока i . Это явление называется *поляризацией*. Катодная и анодная поляризация зависят от силы электрического тока

$$\Delta \varepsilon_k = \varepsilon_k^{(i)} - \varepsilon_k^{(i=0)} = f(i), \quad (\text{VII.155})$$

$$\Delta \varepsilon_a = \varepsilon_a^{(i)} - \varepsilon_a^{(i=0)} = \varphi(i). \quad (\text{VII.156})$$

Физическая причина возникновения поляризационных эффектов состоит в следующем. Работа электрохимической системы в каком-то стационарном режиме ($i = \text{const}$) связана с мгновенным переносом электронов во внешней цепи с анода на катод. Электродные же процессы протекают с конечной скоростью. Это приводит к изменениям заряда электрода, электрических характеристик его двойного электрического слоя и, следовательно, изменению электродного потенциала.

Задача электрохимической кинетики состоит в определении общих закономерностей, которым подчиняется поляризация. Это - важная для практики задача, ее решение позволяет сознательно регулировать скорость электродных процессов, а уменьшение поляризации при заданном токе повышает к.п.д. использования электрохимической системы. Действительно, если через электрохимическую систему протекает электрический ток i , то напряжение на концах цепи $E^{(i)}$ не равно значению её э.д.с. $E^{(i=0)}$:

$$E^{(i=0)} = \varepsilon_k^{(i=0)} - \varepsilon_a^{(i=0)}, \quad (\text{VII.157})$$

$$E^{(i)} = \varepsilon_k^{(i)} - \varepsilon_a^{(i)}, \quad (\text{VII.158})$$

$$E^{(i=0)} \neq E^{(i)}. \quad (\text{VII.159})$$

Причем, если цепь работает как источник тока (рис. VII.17), то $E^{(i)} < E^{(i=0)}$ и реализуемая мощность источника $i \times E^{(i)} < i \times E^{(i=0)}$, а к.п.д. источника меньше единицы. можно считать, что часть мощности источника расходуется на преодоление «сопротивления» электродных процессов. Если цепь работает как электролизер и использует подаваемую электрическую энергию для электрохимических превращений веществ на электродах, то $E^{(i)} > E^{(i=0)}$ и расходуемая мощность $i \times E^{(i)}$ больше теоретически необходимой $i \times E^{(i=0)}$ (рис. VII.18).

Электрохимическая реакция является сложным гетерогенным физико-химическим процессом, состоящим из нескольких стадий, включающих:

-перенос вещества, вступающего в электродную реакцию, из объема электролита к поверхности электрода (стадия массопереноса);

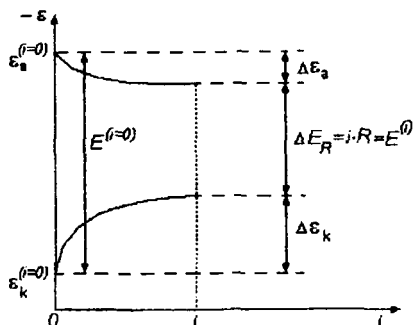


Рис. VII.17. Электрические характеристики работающего гальванического элемента:

R - омическое сопротивление потребителя

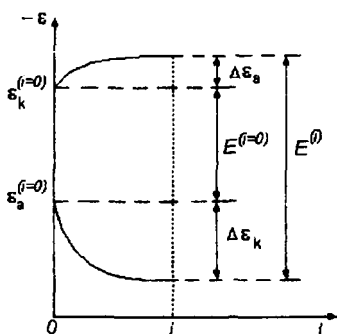


Рис. VII.18. Электрические характеристики электролитической ванны

-собственно электродную реакцию (стадия разряда-ионизации);

-отвод продуктов реакции от электрода (стадия массопереноса).

Скорость такого процесса определяется скоростью самой медленной (лимитирующей) стадии, поэтому для эффективного управления скоростью электрохимической реакции необходимо знать лимитирующую стадию и закономерности ее протекания. Если в каких-то конкретных условиях скорость массопереноса значительно меньше скорости реакции, говорят о диффузионном контроле (режиме) процесса в целом; если скорость электродной реакции значительно меньше скорости диффузии - о кинетическом режиме; если скорости стадий соизмеримы, говорят о смешанном диффузионно-кинетическом режиме. В соответствии с этим и поляризационные эффекты делятся на два слагаемых

$$\Delta \varepsilon_k = \Delta \varepsilon_k^{(дифф)} + \Delta \varepsilon_k^{(кин)}, \quad (VII.160)$$

$$\Delta \varepsilon_a = \Delta \varepsilon_a^{(дифф)} + \Delta \varepsilon_a^{(кин)}. \quad (VII.161)$$

Режимы протекания электродных

процессов определяются следующими соотношениями:

$|\Delta \varepsilon^{(дифф)}| \gg |\Delta \varepsilon^{(кин)}|$ - диффузионный режим;

$|\Delta \varepsilon^{(дифф)}| \ll |\Delta \varepsilon^{(кин)}|$ - кинетический режим; (VII.162)

$|\Delta \varepsilon^{(дифф)}| \approx |\Delta \varepsilon^{(кин)}|$ - диффузионно-кинетический режим.

Следует помнить, что режим электрохимического процесса зависит от условий его проведения и при изменении условий может измениться.

27.4. Концентрационная поляризация

Массоперенос частиц возможен в результате молекулярной диффузии, миграции заряженных частиц под действием электрического поля и конвекции при перемешивании электролита. Торможение процессов массопереноса при больших скоростях протекания электродных реакций приводит к изменению концентраций участников реакций у поверхности электродов по сравнению с равновесными значениями а, следовательно, к изменению потенциала электрода. Поэтому поляризационные эффекты $\Delta\epsilon^{(дифф)}$ называются *концентрационной поляризацией*. Обычно лимитирующей стадией массопереноса является молекулярная диффузия через слой электролита, прилегающий к электроду.

Пусть ион, участвующий в электродной реакции, диффундирует из объема электролита к электроду вдоль оси x , нормальной к поверхности электрода и направленной от него так, что $x=0$ отвечает поверхности электрода. Тогда поток диффузии v_d (моль/ m^2 с) в расчете на единицу поверхности составит

$$v_d = +D \left(\frac{dc}{dx} \right)_{x=0}, \quad (VII.163)$$

где D - коэффициент диффузии, $m^2/с$; dc/dx - градиент концентрации, моль/ m^4 . Если диффузия лимитирует процесс, то ион, подошедший к электроду, сразу же вступает в электрохимическую реакцию и плотность электрического тока связана с потоком диффузии:

$$i = z_i F v_d = z_i F D \left(\frac{dc}{dx} \right)_{x=0}. \quad (VII.164)$$

Уравнение (VII.164) называют *первым основным уравнением диффузионной кинетики электрохимических систем*. Второе основное уравнение - *уравнение Нернста*

$$\epsilon^{(i)} = \epsilon^0 + \frac{RT}{zF} \ln c^{(w)}, \quad (VII.165)$$

так как электродное равновесие при протекании электрического тока не нарушается. Оно определяет потенциал электрода при концентрации ионов $c^{(w)}$ у поверхности электрода. Если концентрация ионов у поверхности электрода равна объемной $c^{(v)}$, то

$$\epsilon^{(i=0)} = \epsilon^0 + \frac{RT}{zF} \ln c^{(v)}. \quad (VII.166)$$

Именно отличие концентрации $c^{(w)}$ от $c^{(v)}$ вызывает сдвиг потенциала от равновесного значения. Этим определяется и название поляризации - *концентрационная*. Таким образом,

$$\Delta\varepsilon^{(\partial\text{ифф})} = \varepsilon^{(i)} - \varepsilon^{(i=0)} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{c^{(\omega)}}{c^{(v)}}. \quad (\text{VII.167})$$

Для вывода зависимости $\Delta\varepsilon^{(\partial\text{ифф})}$ от плотности тока используем второй закон Фика

$$\frac{\partial x}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}, \quad (\text{VII.168})$$

которое при лимитирующей стадии массопереноса играет роль третьего основного уравнения диффузионной кинетики электродного процесса. В стационарном режиме

$$\frac{\partial x}{\partial t} = 0, \quad \frac{\partial x}{\partial t} = \frac{c^{(v)} - c^{(\omega)}}{\delta} = \text{const.} \quad (\text{VII.169})$$

Из выражений (VII.164) и (VII.169) получаем

$$i = zFD \frac{c^{(v)} - c^{(\omega)}}{\delta}, \quad (\text{VII.170})$$

где δ - толщина диффузионного слоя у поверхности электрода. Как следует из уравнения (VII.170), плотность катодного тока не может быть больше величины

$$i_0 = nFD \frac{c^{(v)}}{\delta}, \quad (\text{VII.171})$$

которая называется предельным диффузионным током. Выразив из уравнений (VII.170) и (VII.171) отношение $c^{(\omega)} / c^{(v)}$ и подставив его значение в формулу (VII.167), получим зависимость концентрационной поляризации от плотности электрического тока:

$$\Delta\varepsilon^{(\partial\text{ифф})} = \frac{RT}{zF} \ln \left(1 - \frac{i}{i_0} \right). \quad (\text{VII.172})$$

В отсутствии тока ($i_k=0$) поляризации нет ($\Delta\varepsilon^{(\partial\text{ифф})} = 0$) и потенциал электрода равен равновесному $\varepsilon^{(i=0)}$. При $i_k \neq 0$ концентрационная поляризация $\Delta\varepsilon^{(\partial\text{ифф})} < 0$ и потенциал электрода смещается в сторону более отрицательных величин. При $i_k \rightarrow i_0$ поляризация принимает большие отрицательные значения. Поляризационная кривая не может выйти в область токов, больших i_0 . При малых плотностях тока

$$\frac{i}{i_0} \ll 1, \quad \ln \left(1 - \frac{i}{i_0} \right) \approx -\frac{i}{i_0}$$

и концентрационная поляризация линейно зависит от плотности тока

$$\Delta\varepsilon^{(\partial\text{ифф})} \approx -\frac{RT}{nF} \cdot \frac{i}{i_0}. \quad (\text{VII.173})$$

27.5. Электрохимическая поляризация

Любая электродная реакция (стадия разряда-ионизации) протекает с конечной скоростью. Замедленность ее протекания может быть причиной возникновения поляризации $\Delta \epsilon_{кин}$, которая называется перенапряжением и обозначается η . Теория, описывающая кинетические закономерности переноса заряженных частиц через поверхность раздела фаз, называется *теорией замедленного разряда*. Количественно эта теория сформулирована М.Фольмером и Т.Эрдей-Грузом (1930 г.) и усовершенствована А.Н.Фрумкинским (1934 г.) с учетом влияния двойного электрического слоя. При построении теории исходят из основного положения химической кинетики: протекание реакции определяется только эффективными соударениями, что характеризуется введением понятия энергии активации. Специфичность электрохимических процессов учитывается зависимостью энергии активации от потенциала электрода.

Рассмотрим кинетику электродной реакции



где Ox - окисленная, Red - восстановленная форма вещества. Как отмечалось, равновесию этой реакции отвечает равновесный потенциал $\epsilon^{(i=0)}$ и ток обмена $i_o = i_a = i_k$. В неравновесных условиях суммарный ток

$$i = i_k + i_a = |i_k| - |i_a|.$$

Положительным принимается катодный ток. Если $|i_k| > |i_a|$ суммарный ток $i > 0$ и перенапряжение

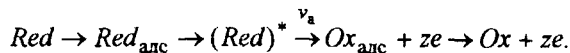
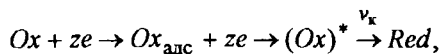
$$\eta = \epsilon^{(i)} - \epsilon^{(i=0)} < 0$$

то есть электродный (катодный) процесс протекает при более отрицательном, чем равновесный, потенциале. Наоборот, если преобладает анодный процесс $|i_a| > |i_k|$, и суммарный ток $i < 0$, а перенапряжение

$$\eta = \epsilon^{(i)} - \epsilon^{(i=0)} > 0.$$

В этом случае анодный процесс протекает при потенциале более положительном, чем равновесный.

Величины анодного и катодного токов определяются по теории абсолютных скоростей реакции, в которой полагается, что реакции протекают с образованием промежуточного активированного комплекса

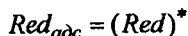
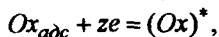


Скорости реакций пропорциональны активностям активированных комплексов $(Ox)^*$ и $(Red)^*$:

$$v_k = k'_k a_{Ox}^*, \quad (\text{VII.175})$$

$$v_a = k'_a a_{Red}^*. \quad (\text{VII.176})$$

Здесь k' - константы скорости реакций. Допуская, что образование активированных комплексов по реакциям



происходит в квазистационарных условиях, можно записать

$$k_k^* = a_{Ox}^* / a_{Ox_{адс}}, \quad (\text{VII.177})$$

$$k_a^* = a_{Red}^* / a_{Red_{адс}}, \quad (\text{VII.178})$$

$$k_i^* = e^{-\frac{\Delta G_i^*}{RT}}, \quad (\text{VII.179})$$

где k_i^* - константа равновесия i -реакции, а ΔG_i^* - изменение энергии Гиббса при образовании активированного комплекса. Активности адсорбированных частиц в соответствии с уравнением изотермы адсорбции Генри пропорциональны активностям этих частиц в растворе

$$a_{Ox_{адс}} = \Gamma_k a_{Ox}, \quad (\text{VII.180})$$

$$a_{Red_{адс}} = \Gamma_a a_{Red}. \quad (\text{VII.181})$$

Выразив из уравнений (VII.177)-(VII.181) активности активированных комплексов, с помощью уравнений (VII.175)-(VII.176) и (VII.141) получим выражения для скоростей катодной и анодной реакций (плотностей тока)

$$i_k = zFk'_k \Gamma_k a_{Ox} \exp\left(-\frac{\Delta G_k^*}{RT}\right) = zFK_k a_{Ox} \exp\left(-\frac{\Delta G_k^*}{RT}\right), \quad (\text{VII.182})$$

$$i_a = zFk'_a \Gamma_a a_{Red} \exp\left(-\frac{\Delta G_a^*}{RT}\right) = zFK_a a_{Red} \exp\left(-\frac{\Delta G_a^*}{RT}\right). \quad (\text{VII.183})$$

Как видно, ΔG_i^* играет роль энергии активации. Фрумкин предложил для определения энергии активации электродных реакций использовать правило Бренстеда-Поляни-Семенова: для однотипных химических реакций изменение энергии активации составляет некоторую долю α от изменения энергии Гиббса реакции $\delta(\Delta G^*) = \alpha \delta(\Delta G)$, где α - изменяется в пределах от 0 до 1 и называется коэффициентом переноса.

Используя это приближение, будем иметь

$$\delta(\Delta G_k^*) = \alpha_k \delta(\Delta G), \quad (\text{VII.184})$$

$$\delta(\Delta G_a^*) = \alpha_a \delta(\Delta G),$$

причем $(\alpha_k + \alpha_a) = 1$.

В состоянии равновесия при потенциале электрода $\varepsilon^{(F=0)}$ энергии активации катодного и анодного процессов равны:

$$\Delta G_k^* = \Delta G_a^* = \Delta G^*.$$

Если преобладает катодная реакция, то энергия активации катодного процесса ΔG_k^* понижается по сравнению с ΔG^* на величину $|\alpha_k \Delta G|$

$$\Delta G_k^* = \Delta G^* - |\alpha_k \Delta G|, \quad (\text{VII.185})$$

а энергия активации анодного процесса повышается

$$\Delta G_a^* = \Delta G^* + |\alpha_a \Delta G|. \quad (\text{VII.186})$$

Выразив ΔG через изменение электродного потенциала

$$\Delta G = -zF|\Delta \varepsilon| \quad (\text{VII.187})$$

и учитывая, что при протекании катодной реакции $\Delta G < 0$, получим

$$\Delta G_k^* = \Delta G^* - \alpha_k zF|\Delta \varepsilon|, \quad (\text{VII.188})$$

$$\Delta G_a^* = \Delta G^* + \alpha_a zF|\Delta \varepsilon|. \quad (\text{VII.189})$$

Принимаем, что положительному катодному току соответствует отрицательное перенапряжение

$$\eta = \varepsilon^{(i)} - \varepsilon^{(i=0)} = \Delta \varepsilon < 0.$$

Тогда

$$\Delta G_k^* = \Delta G^* + \alpha_k zF\eta, \quad (\text{VII.190})$$

$$\Delta G_a^* = \Delta G^* - \alpha_a zF\eta, \quad (\text{VII.191})$$

и для катодного и анодного токов получаем следующие выражения

$$i_k = i_0 e^{-\frac{\alpha_k zF\eta}{RT}}; \quad i_a = i_0 e^{+\frac{\alpha_a zF\eta}{RT}}, \quad (\text{VII.192})$$

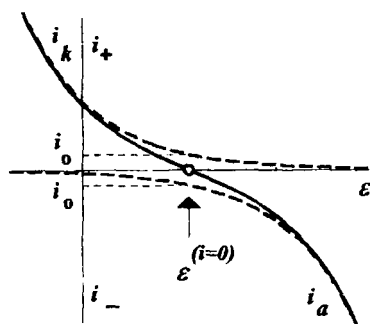
в которых ток обмена ($i_k = i_a = i_0$ при $\eta = 0$) определяется уравнением

$$i_0 = zFK_k a_{Ox} e^{-\frac{\Delta G^*}{RT}} = zFK_a a_{Red} e^{+\frac{\Delta G^*}{RT}}. \quad (\text{VII.193})$$

Уравнения (VII.192) описывают зависимость скорости либо только анодного, либо только катодного процесса на электроде в зависимости от его потенциала. Для случая самопроизвольного протекания электрохимического процесса (гальванические элементы, электрохимическая коррозия и др.) их можно интерпретировать как влияние скорости реального процесса на величину поляризации или на величину неравновесного потенциала электрода $\varepsilon^{(i)}$. Поэтому уравнения (VII.192) называются уравнениями *частных поляризационных кривых*; графики этих зависимостей показаны на рис. VII.19.

Суммарный ток, который протекает через электрод при сдвиге потенциала от равновесного значения на величину η , определяется уравнением

$$i = i_k + i_a = |i_k| - |i_a| = i_0 \left\{ e^{-\frac{\alpha_k z F \eta}{RT}} - e^{+\frac{\alpha_a z F \eta}{RT}} \right\}. \quad (\text{VII.194})$$



Последнее соотношение называется *полным уравнением поляризационной кривой*. Её график показан также на рис. VII.19.

При потенциалах электрода, близких к равновесному, $|\eta| \ll \frac{RT}{nF}$, и экспоненты в уравнении (VII.194) можно разложить в ряды ($e^x \approx 1 + x + \dots$). Ограничившись первыми двумя слагаемыми ряда

$$i = i_0 \left(1 + \frac{\alpha_k z F \eta}{RT} - 1 + \frac{\alpha_a z F \eta}{RT} \right),$$

получим

$$i = i_0 \frac{zF}{RT} \eta. \quad (\text{VII.195})$$

Таким образом, при потенциалах, близких к равновесному, перенапряжение линейно зависит от силы тока. Область перенапряжений и силы тока, где реализуется линейная зависимость, невелика. При $|\eta| \gg \frac{RT}{nF}$ вместо уравнения (VII.194) будем иметь

$$i = i_k = i_0 e^{-\frac{\alpha_k z F \eta}{RT}}, \quad (\text{VII.196})$$

$$i = i_a = -i_0 e^{+\frac{\alpha_a z F \eta}{RT}}.$$

Эти уравнения приводятся к одинаковой форме

$$\eta = a + b \cdot \lg |i|, \quad (\text{VII.197})$$

называемой *уравнением Тафеля*. Оно получено Н.Тафелем в 1905 г. при изучении выделения водорода электролизом из водных растворов кислот. На рис. VII.20 экспериментальные катодная и анодная поляризационные кривые представлены в полулогарифмических координатах. Линейные участки кривых при больших токах и перенапряжениях подтверждают справедливость уравнения Тафеля. В случае, если $\alpha_k = \alpha_a = 0,5$, каждая кривая является зеркальным отражением другой. Точка пересечения прямых

при экстраполяции линейных участков до $\eta=0$ определяет величину тока обмена. Наклон линейных участков определяют величины

$$b_k = \frac{d\eta_k}{d \lg i} = -\frac{2,3RT}{\alpha_k zF}, \quad b_a = \frac{d\eta_a}{d \lg i} = \frac{2,3RT}{\alpha_a zF},$$

которые называются коэффициентами переноса и характеризуют поляризуемость электрода при протекании на нем катодного или анодного процесса.

В заключении заметим, что в вышеприведенных выводах не учитывалось влияние на протекание электродной реакции двойного электрического слоя. В самом общем случае, как было показано в работах А.Н.Фрумкина, на скорость электродных реакций оказывает влияние скачок потенциала в плотной части двойного электрического слоя. Объясняется это тем, что он, с одной стороны, определяет активность частиц непосредственно у поверхности электрода (a_{Ox} , a_{Red}), а с другой - оказывает влияние на энергию активации. Полученные Фрумкиным для самого общего случая зависимости $i=f(\eta)$ достаточно сложны и преобразуются в упрощенные уравнения Тафеля в случаях, когда потенциал двойного электрического слоя постоянен (не зависит от электродного потенциала, $\psi_2=\text{const}$), либо зависимость потенциала электрода линейна ($\psi_2=\text{const} \pm m\epsilon$).

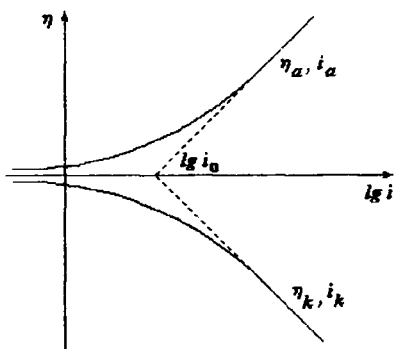


Рис. VII.20. Экспериментальные поляризационные кривые для случая $\alpha_k = \alpha_a = 0,5$

Пример 23. Потенциостатические исследования катодной реакции электроосаждения меди из водного раствора CuSO_4 и H_2SO_4 с одинаковыми концентрациями (0,5 моль/л) при температуре 25 °C дали такие результаты:

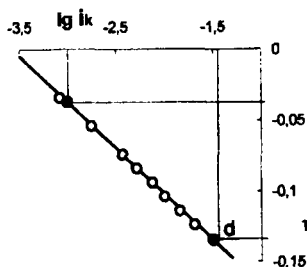
$\epsilon_k^{(i)}, \text{В}$	0,3	0,28	0,26	0,25	0,24	0,23	0,22	0,21
$i_k \cdot 10^4, \text{А/см}^2$	8,3	17,8	37,2	52,5	75,9	100	144,5	204,2

Считая, что кинетика катодного осаждения меди описывается теорией замедленного разряда, определить постоянные уравнения Тафеля, коэффициент переноса α_k и ток обмена i_0 . Равновесный потенциал меди в этом растворе

$$\epsilon_k^{(i=0)} = \epsilon_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = 0,334 \text{ В}.$$

Для определения параметров уравнения (VII.197) построим графики зависимости перенапряжения $\eta = \epsilon^{(i)} - \epsilon^{(i=0)}$ от $\lg i_k$. Значения η и $\lg i_k$ приведены в таблице:

$\lg i_k$	-3,08	-2,75	-2,43	-2,28	-2,12	-2,00	-1,84	-1,69
η	-0,034	-0,054	-0,074	-0,084	-0,094	-0,104	-0,114	-0,124



Угловым коэффициентом прямой определяем по координатам двух точек на прямой (точки c и d).

$$b = \frac{-0,135 + 0,038}{-1,5 + 3} = -0,065 \text{ В.}$$

Подставляя значение " b " в уравнение Тафеля, находим " a ":

$$a = \eta - b \lg i_k = -0,135 - [(-0,065) \cdot (-1,5)] = -0,232 \text{ В.}$$

Таким образом, уравнение Тафеля имеет вид: $\eta = -0,232 - 0,065 \lg i_k$.

Согласно формуле (VII.196) для ка-

тодного процесса:

$$a = \frac{2,3RT}{\alpha_k zF} \lg i_0; \quad b = -\frac{2,3RT}{\alpha_k zF}.$$

Из этих соотношений следует, что

$$\lg i_0 = -\frac{a}{b} = -\frac{-0,232}{-0,065} = -3,57, \quad i_0 = 2,69 \cdot 10^{-4} \text{ А/см}^2.$$

Коэффициент переноса α_k определяем из соотношения:

$$\alpha_k = -\frac{2,3RT}{bzF} = -\frac{2,3 \cdot 8,314 \cdot 298}{(-0,065) \cdot 2 \cdot 96487} = 0,45.$$

Юрий Серафимович Кузнецов
Борис Иванович Леонович

Физическая химия

Учебное пособие

Техн.редактор А.В.Миних

Издательство Южно-Уральского государственного университета

ЛР № 020364 от 10.04.97. Подписано в печать 26.05.98. Формат 60*84 1/16.
Печать офсетная. Усл.печ. л. 19,20. Уч.-изд. л. 22,80. Тираж 300 экз. Заказ
164/61. Цена договорная

Группа МЭНП издательства